No. a.s. 430

DEPARTMENT OF

543 K87

LIBRARY OF THE

Agricultural Experiment Station,

UNIVERSITY OF ILLINOIS.

Books are not to be taken from the Library Room.

543

PANTAGRAPH BLOOMINGTON ILLINOIS. To duplicate this style binding, order No.

Return this book on or before the *Latest Date* stamped below. A charge is made on all overdue books.

U. of I. Library

8057-S

Digitized by the Internet Archive
in 2016 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign

https://archive.org/details/choixdemethodesa00krec

MÉTHODES ANALYTIQUES

CHOIX

DE

MÉTHODES ANALYTIQUES

DES SUBSTANCES

qui se rencontrent le plus fréquemment dans l'Industrie

PAR

Georges KRECHEL

CHIMISTE

AGRICULTURAL
EXPERIMENT STATION
DEC 1 1887
UNIVERSITY OF ILLINOIS

PARIS

GEORGES CARRÉ, ÉDITEUR,

112, BOULEVARD SAINT GERMAIN, 112.

1887

A LA MÉMOIRE

DE

Laurentine RÉMOUSSIN

30as

Préface de l'auteur.

En publiant aujourd'hui cet ouvrage, l'auteur s'est proposé d'offrir un guide aux nombreux industriels qui n'ont pu acquérir, par des études tout à fait spéciales, l'habitude des manipulations chimiques, nécessaires dans la plupart des cas pour mener à bien les analyses des produits qu'ils emploient ou qu'ils fabriquent.

Nous avons répudié la coutume commune à presque tous les auteurs de ces sortes d'ouvrages, qui consiste à offrir au lecteur une foule de méthodes, parmi lesquelles il est extrêmement difficile de faire un choix judicieux, à moins d'être chimiste de profession.

C'est pourquoi croyons-nous combler une véritable lacune en offrant au public industriel une seule méthode, mais une méthode éprouvée et détaillée pour chaque substance étudiée dans cet ouvrage.

Ce n'est pas une compilation que l'on s'est proposé d'assembler : c'est un choix de méthodes appropriées, d'une sûreté reconnue qui presque toutes ont été souvent pratiquées par l'auteur.

Nous espérons qu'en suivant à la lettre les prescriptions indiquées, les opérateurs arriveront à des résultats qui surpasseront leur attente.

G. KRECHEL.

DIVISION

Le but que nous poursuivons nous engage à suivre, pour le cours de cet ouvrage, un ordre spécial qu'il est bon d'indiquer.

Notre sujet est divisé en deux grandes parties :

La première traite spécialement des diverses substances du règne minéral ;

La seconde est consacrée à l'étude analytique des substances du règne organique.

Les chapitres dans lesquels nous étudierons les matières minérales seront eux-mêmes soumis à une double division :

La première subdivision aura trait aux métalloïdes, et aux substances composées dans lesquelles ils dominent;

L'autre aura pour sujet l'étude des métaux, des sels qu'ils produisent et des minerais qui les contiennent et d'où on les retire.

Afin d'éviter toute confusion, nous étudierons les réactifs et leur préparation, en tête de chaque chapitre, et au fur et à mesure des besoins : nous écartant en cela de la méthode généralement suivie dans l'exposition de ces sortes de traités, et qui consiste à séparer les passages relatifs aux réactifs des paragraphes dans lesquels on indique leur emploi.

La seconde partie sera traitée de la même manière : l'ordre dans lequel seront exposées les méthodes analytiques s'appliquant aux divers produits industriels organiques, sera moins rigoureux à cause de la difficulté où l'on se trouve de classer méthodiquemeut ces substances. Aussi suivrons-nous l'ordre généralement adopté dans l'enseignement, avec quelques légères modifications de détail, tout indiquées par les circonstances.

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

I. PRESCRIPTIONS GÉNÉRALES SUR LA TENUE DU LABORATOIRE.
II. DE L'EMPLOI DES RÉACTIFS.
III. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.
IV. ÉTIQUETAGE. — V. CONSERVATION DES PRODUITS.

I. Prescriptions générales sur la tenue du laboratoire. — Le laboratoire dans lequel on opèrera l'analyse des diverses matières que l'on aura à examiner devra toujours être tenu dans un ordre et une propreté parfaits Si petit que soit un laboratoire, si modeste que puisse être le matériel, la condition première pour la réussite, c'est l'ordre.

Les flacons, les bocaux contenant les réactifs, doivent être soigneusement rangés et étiquetés. S'il n'est pas possible de les conserver dans des vitrines, ce qui est de beaucoup préférable, on aura soin de ne pas y laisser accumuler la poussière. Le matin, avant de commencer le travail, toute la vaisselle salie de la veille devra être soigneusement nettoyée, puis bien égouttée et remise en place.

Si l'on a un garçon de laboratoire, il ne faudra jamais lui permettre, au-delà d'une certaine heure, d'avoir encore de la vaisselle sur la pierre à laver. Les ustensils gras devront être nettoyés à part, d'abord à la sciure de bois, puis à l'aide de carbonate de soude, enfin à l'eau pure.

Les échantillons devront être broyés ou préparés avant de commencer le travail. En un mot, il sera nécessaire de se débarrasser de toute entrave avant d'opérer.

Il est reconnu par tout le monde qu'un travail fait à une place propre, avec tout ce qu'il faut sous la main, évite bien de la peine, et facilite de beaucoup la pratique des opérations.

C'est à dessein que, sous crainte de nous répéter en cela, nous avons inséré, avant chaque paragraphe, la liste des produits nécessaires à une opération, afin que le garçon puisse la copier, et préparer à l'avance, à l'endroit destiné, tout ce qu'il faut pour ne pas être obligé de déranger l'expérimentateur au cours de l'analyse. Nous avons en cela suivi l'exemple des auteurs du *codex* des pharmaciens.

Nous conseillons beaucoup de tenir enfermées dans une armoire dont seul le chimiste a la clef les diverses liqueurs titrées, et les ustensiles gradués.

De même les objets de platine ne devront pas être mis entre les mains des personnes pour lesquelles la pratique des opérations chimiques n'est pas familière.

Enfin, nous conseillons au chimiste de nettoyer ou de faire nettoyer les appareils en fer (mortiers. pinces, etc.), tous les quinze jours, au moins, et de faire tenir en parfait état de propreté tout ce qu'il y a de cuivre dans le laboratoire. Les becs de Bunsen, etc., devront être écurés aussi souvent que possible. Au reste, il est à remarquer qu'un garçon de laboratoire (si on en a un) a toujours beaucoup à faire, et comme ses travaux sont très variés, il objecte toujours qu'il a quelque chose de plus pressant à faire que ce qu'on lui commande : il profite particulièrement de ces circonstances pour négliger l'écurage qu'il met toujours au lendemain et qui, finalement, devient très rapidement difficile, et même impossible, les pièces métalliques étant détériorées.

Ces diverses observations sont à considérer et ont une importance énorme. J'en appelle au jugement des praticiens, qui certes ne me démentiront pas.

II. **Emploi des Réactifs.** — L'emploi judicieux des réactifs est un point très important. Lorsque l'on n'est pas suffisamment habitué aux essais chimiques, on est porté à employer toujours une trop grande quantité de ces produits. C'est une erreur qui peut tirer à conséquence. En effet, lors des lavages nécessaires pour se débarrasser des divers sels

entraînés par les précipités, on est souvent obligé de diluer les liqueurs d'une façon démesurée; d'où la nécessité où l'on se trouve de concentrer par évaporation; par le fait, temps perdu d'abord, et justesse des opérations compromise.

Il ne faut cependant pas croire pour cela qu'il faille toujours mettre peu de réactif, et tomber dans un excès contraire qui serait encore plus nuisible. Aussi il est bon, lorsque l'on additionne une liqueur d'un réactif, de s'assurer, lorque le précipité est reposé, avant de filtrer, si un excès de réactif produit encore un effet quelconque dans la liqueur surnageante.

Il ne faut pas oublier cette précaution qui peut paraître inutile, mais dont les résultats sont toujours appréciables.

Une autre précaution à recommander a trait aux lavages.

Nous indiquons souvent, au cours de cet ouvrage, de prendre quelques gouttes de liquide de lavage et de voir si un excès de tel ou tel réactif produit encore un léger trouble. Néanmoins, il est toujours bon de s'assurer, en évaporant sur une lame mince de platine quelques gouttes de ce liquide de lavage, si après évaporation il reste encore un résidu fixe, auquel cas il faut continuer à laver.

III. Préparation des échantillons. — Les échantillons qui doivent être soumis à l'analyse, doivent avant tout, être rendus bien homogènes.

Les matières minérales (pierres, minerais. etc.) sont d'abord concassées grossièrement et bien mélangées. On en prend alors le quart environ. On pulvérise totalement la partie prélevée, et l'on passe au tamis fin (tamis 60 ou 70).

Il faut pulvériser toute la matière, et surtout bien se garder de rejeter les parties les plus dures, qui souvent restent les dernières; car souvent, ces parties, quoique devant être mélangées avec le reste, ne sont pas de même nature : ou bien elles sont plus siliceuses, ou bien contiennent du quartz, etc.

Enfin, lorsque *tout absolument* est passé au tamis, on mélange de façon à rendre très parfaitement homogène, et l'on met dans un flacon bien sec et étiqueté.

Les substances végétales (ou les engrais) sont coupées finement avec des ciseaux, ou des hachoirs (comme on fait mur la viande). Ensuite, si leur degré de sécheresse le permet, on les broie dans un moulin (genre moulin à café), à plusieurs reprises différentes. Ce moyen, très employé aujourd'hui, fournit de très bons résultats.

La matière bien divisée et rendue bien homogène est enfermée dans un flacon ou dans un bocal bien sec, et étiqueté.

IV. Etiquetage. — Nous appellerons l'attention sur l'étiquetage, chose absolument élémentaire, et souvent bien négligée.

Dans un laboratoire où les opérations se succèdent rapidement, si tous les produits et toutes les opérations ne sont pas étiquetés, il règne de suite une confusion qui peut occasionner de graves erreurs.

Mais ce n'est pas ordinairement les produits ou les réactifs qui ne sont pas étiquetés : ce sont plutôt les divers précipités obtenus, les filtres, etc. On se fie à sa mémoire; on trouve que ce serait une perte de temps. Et cependant, il suffit que l'attention soit appelée ailleurs par la plus petite cause, pour que l'on soit alors obligé de recommencer une analyse.

Aussi croyons-nous bon de rappeler cette précaution que l'on néglige souvent.

V. Conservation des réactifs. — Nous conseillons, pour conserver plus longtemps les liqueurs titrées, de les enfermer dans des flacons de verre noir et de placer ces flacons, bouchés à l'émeri (si ce n'est les liqueurs alcalines qui seront bouchées à l'aide de bouchons de caoutchouc) dans une armoire inaccessible aux rayons lumineux.

La lumière, en effet, agit souvent d'une façon énergique sur les réactifs, et change facilement leur titre.

Le protochlorure d'étain devra de plus être conservé sous une couche d'huile, afin d'éviter le contact de l'air.

Nous nous bornons à ces observations. Nous ne nous adressons pas ici aux jeunes commençants ; nous supposons au contraire que nos lecteurs ont déjà une certaine habitude de l'industrie, au moins, et qu'ils possèdent de bonnes et solides notions de chimie élémentaire.

Aussi bien, si on sentait le besoin de s'instruire plus solidement sur certains points, renverrions-nous à la lecture et à l'étude de l'ouvrage dans lequel nous avons nous-même puisé l'instruction élémentaire et qu'a publié notre illustre maître, Jean Girardin, membre correspondant de l'Institut, sous ce titre : « *Leçons de Chimie élémentaire, appliquées aux Arts et à l'Industrie.* »

PREMIERE PARTIE.

MATIÈRES MINÉRALES.

LIVRE PREMIER.

Métalloïdes et leurs Dérivés.

CHAPITRE PREMIER.

OXYGÈNE.

SOMMAIRE : I. TITRAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE. II. ANALYSE DES EAUX.

§ I. Titrage de l'eau oxygénée.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'opération.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution titrée $\frac{n}{10}$ de permanganate de potasse.

On la prépare ainsi : 1° Peser (fig. 1) 3 gr. 162 de permanganate de potasse cristalisé, pur. (1)

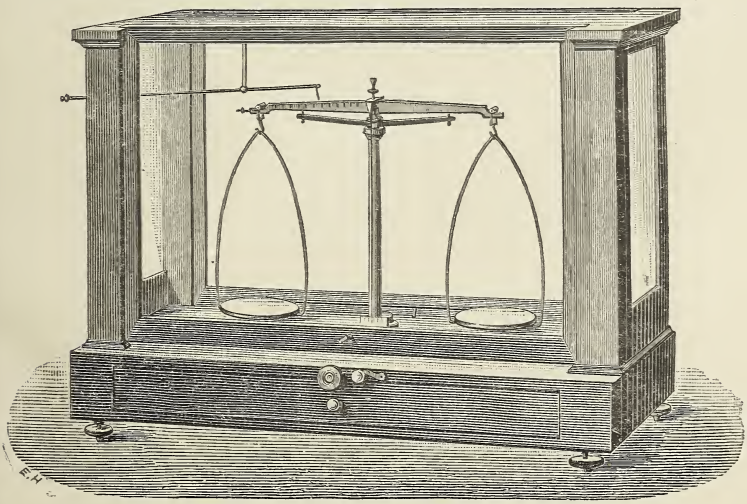


Fig. 1.

(1) Nous conseillons l'emploi d'une balance de précision analogue à

2° Les introduire dans un flacon (fig. 2) jaugé de 1 litre de capacité;

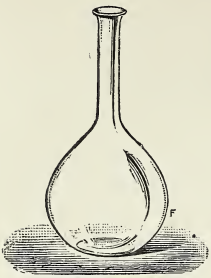


Fig. 2.

3° Ajouter de l'eau distillée, peu à peu, jusqu'à complète dissolution; parfaire un litre, jusqu'au trait, à la température ordinaire.

4° Agiter pour rendre parfaitement homogène.

Nota. Cette liqueur doit être conservée dans un flacon à émeri bleu ou noir et à l'abri de la lumière. Après trois mois il sera utile de faire une autre liqueur.

MARCHE DE L'OPÉRATION.

Fig. 3. *Burette de Georges Krechel.*

1° Introduire le liquide manganique titré dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes.

Nota. La burette (fig. 3), que nous avons imaginée, permet d'obtenir toujours avec facilité le o de la graduation. La partie inférieure A de l'instrument étant plongée dans le liquide, on aspire avec la bouche, en B, La liqueur monte par le tube latéral et remplit la burette.

On cesse alors l'aspiration. Le siphon fonctionne, et la burette se trouve ainsi pleine, à l'affleurement du zero, sans qu'on ait à tatonner. Cet instrument se trouve : Maison G. Fontaine, 24, Rue Racine, Paris.

2° Introduire également 2 centimètres cubes de l'eau oxygénée à titrer, mesurés à l'aide d'une pipette graduée à divisions très espacées, dans un vase à titrer cylindrique;

3° Ajouter 3 ou 4 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 66° Baumé, et étendre de 300 centimètres cubes d'eau distillée;

4° Ajouter peu à peu, et en agitant, le permanganate en dissolution contenu dans la burette, jusqu'à ce que le liquide essayé prenne une coloration violette persistante bien marquée;

---

celle que représente la fig. 1. Cette balance permet d'apprécier le demi milligramme avec beaucoup de rigueur.

5° Lire le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée employée pour obtenir ce résultat, et le multiplier par 0,0008.

Le produit obtenu indiquera le poids d'oxygène contenu dans 2 centimètres cubes de l'eau oxygénée essayée.

On multipliera par 500 pour obtenir le poids d'oxygène contenu dans un litre.

§ II. Analyse des eaux.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser (1). — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

NOTA. La quantité d'eau nécessaire à l'analyse est de 5 à 6 litres environ.

1. Solution alcoolique de savon.

Préparation : 1° On pèse 4 grammes de savon blanc de Marseille, bien sec (10 o/o d'eau);

2° On fait dissoudre ce savon dans un ballon jaugé d'un litre au moyen de 35 centimètres cubes d'alcool à 90°;

3° On ajoute de l'eau distillée pour parfaire 1 litre à la température ordinaire.

2. Solution aqueuse de chlorure de calcium, titrée.

Préparation : 1° On pèse 0 gr. 114 de chlorure de calcium desséché et pur (la pesée doit se faire le plus rapidement possible).

2° On fait dissoudre, dans un ballon jaugé d'un litre, au moyen d'une quantité aussi faible que possible d'eau dis-

(1) On n'a ici l'intention de traiter la question que d'une façon industrielle. On ne parlera donc que des corps qui existent dans les eaux en quantité notable et pouvant agir sur les produits industriels, ou les machines. On laissera de côté les eaux minérales, dont l'analyse est du ressort des spécialistes, et non des usiniers.

tillée, afin que le volume d'eau n'empêche pas d'agiter le liquide avec facilité;

3° Après dissolution complète, on remplit le ballon jaugé jusqu'au trait.

3. Solution de chlorure de baryum ammoniacal.

Préparation : 1° Peser 30 grammes de chlorure de baryum cristallisé et pur;

2° Les introduire dans un flacon bouché à l'émeri : ajouter de l'ammoniaque pure : agiter de temps en temps jusqu'à complète dissolution;

3° Filtrer, et conserver dans un flacon assez petit pour qu'il soit plein, afin d'éviter le contact de l'air qui, par son acide carbonique, occasionnerait un dépôt de carbonate dans la liqueur.

4. Ammoniaque pure. (Produit commercial).

5. Acide chlorhydrique pur.

6. Solutions concentrées aqueuses :

1° d'oxalate d'ammoniaque pur;

2° de chlorure de baryum pur;

3° de phosphate de soude pur.

7. Liqueur titrée d'argent, normale décime (1).

Préparation : 1° Peser exactement 10 gr. 795 d'argent fin.

2° Faire dissoudre, dans un petit ballon de verre, à l'aide d'acide azotique pur, très étendu;

3° On verse la dissolution dans une carafe jaugée d'un litre, et on lave bien le petit ballon à l'aide d'eau distillée;

4° On emplit exactement la carafe jusqu'au trait de jauge, à la température ordinaire.

Nota. Conserver dans un flacon noir, à l'abri de la lumière.

---

(1) On appelle liqueur titrée *normale*, celle qui, par litre, renferme un équivalent de substance en dissolution : *normale décime* celle qui ne contient qu'un dixième de l'équivalent; enfin *normale centième* celle qui n'en contient que la centième partie.

8. Liqueur titrée d'iode, normale décime.

Préparation : 1° Peser 12 gr. 700 (exactement) d'iode pur, sublimé;

2° Les introduire dans un ballon d'un litre, avec une dissolution concentrée d'iodure de potassium pur, en quantité suffisante pour dissoudre la totalité de l'iode;

3° Parfaire un litre au trait de jauge, à l'aide d'eau distillée, à la température ordinaire.

Nota. Conserver dans un flacon noir, à l'abri de la lumière.

9. Solution concentrée à froid de chromate jaune de potasse, dans l'eau distillée.

10. Dissolution de potasse caustique à 10 o/o.

11. Acide sulfurique pur étendu de 50 o/o d'eau distillée.

12. Liqueur de permanganate de potasse titrée $\frac{n}{100}$.

On l'obtient en ajoutant, dans un ballon gradué de 100 c. c. de capacité, 10 c. c. de liqueur de permanganate de potasse $\frac{n}{10}$ (voir chapitre 1er, page 19) et la quantité d'eau nécessaire pour former 100 c. c. à la température ordinaire.

13. Liqueur titrée $\frac{n}{100}$ de sulfate de protoxyde de fer ammoniacal titré.

Préparation : 1° Peser 3 gr. 920 de sulfate de fer ammoniacal pur;

2° Faire dissoudre dans un ballon jaugé d'un litre de capacité;

3° Après dissolution complète, former le volume d'un litre, à la température ordinaire, et agiter pour rendre bien homogène.

14. Réactif sulfophénique.

Pérparation : Mélanger ensemble :

Acide phénique : 3 gr.

Acide sulfurique pur : 47 gr.

15. Acide azotique fumant.

CORPS A DOSER.

I. Détermination du titre hydrotimétrique.
II. Acide carbonique libre et combiné.
III. Oxygène.
IV. Résidu sec.
V. Matières organiques.
VI. Silice.
VII. Chaux.
VIII. Magnésie.
IX. Acide sulfurique.
X. Chlore.
XI. Sulfures (ou acide sulfhydrique).
XII. Recherche de l'acide azotique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination du titre hydrotimétrique.

NOTA On appelle degré hydrotimétrique la quantité de savon nécessaire et suffisante pour neutraliser 0 gr. 0114 de chlorure de calcium par litre d'eau distillée. Cette quantité de sel calcique est équivalente à la moyenne des sels trouvés dans les eaux des sources. — La quantité de savon (à 10 o/o d'eau) nécessaire pour neutraliser chaque degré, par litre, est de 0 gr. 100.

1° On se sert d'une petite fiole bouchée à l'émeri, sur laquelle on marque, au moyen d'une lime, un trait de jauge, à 40 centimètres cubes (1);

2° On emplit une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes avec la dissolution de savon;

3° On mesure, dans le flacon jaugé, 40 c. c. de liqueur de chlorure de calcium;

4° On verse, avec la burette, la solution de savon par petites portions, et l'on agite très fortement entre chaque addition de liqueur;

(1) On trouve dans le commerce des flacons de ce genre tout préparés, sous le nom de *flacons hydrotimétriques*. (Maison G. FONTAINE, 24, rue Racine, à Paris.)

5° On cesse de verser le liquide savonneux lorsque, après agitation, il se forme une mousse persistante ayant environ 1 centimètre d'épaisseur;

(On regarde comme mousse persistante celle qui ne change pas d'une façon sensible, après une minute environ.)

6° On lit alors le nombre de centimètres cubes de liqueur employée. Le chiffre lu est multiplié par 25; on connait ainsi le volume de liqueur savonneuse qui serait nécessaire pour neutraliser un litre de liqueur titrée de chlorure de calcium. — On le note;

7° On lave la fiole jaugée à l'eau *distillée,* à plusieurs reprises;

8° On mesure 40 c. c. d'eau à analyser;

9° On verse de la liqueur savonneuse, et l'on opère de la même manière que précédemment, lors du titrage de la liqueur de savon;

10° On note le volume de liqueur employée. On multiplie par 25 afin de savoir, pour un litre d'eau analysée, combien on devrait employer de liqueur hydrotimétrique;

11° Le nombre de centimètres de cette liqueur employée au titrage correspond (dans les conditions que nous indiquons, c'est-à-dire 40 c. c. de solution titrée de chlorure de calcium à 0,114 par litre) à 10 degrés hydrotimétriques;

12° Supposant A le volume de liqueur employée dans la 1ère opération (titrage de la solution de savon), et faisant B le volume du même liquide employé pour les 40 c. c. d'eau analysée, on aura la proportion suivante :

$$\frac{A}{10} = \frac{B}{x} \text{ soit } x = \frac{10 \times B}{A}$$

X sera, dans ce cas, le titre hydrotimétrique cherché.

II. Dosage de l'acide carbonique libre et combiné.

1° Mesurer 500 centimètres cubes d'eau à analyser;

2° Verser dedans un léger excès de chlorure de baryum ammoniacal bien limpide;

3° Agiter, filtrer. — On sépare ainsi les carbonates, sulfates, phosphates, etc., etc.;

4° Laver rapidement sur le filtre, à la pissette, avec de l'eau distillée *bouillie* (1) et bouillante;

5° Le filtre, égoutté, est introduit dans le ballon d'un petit appareil de Fresenius pour y doser l'acide carbonique;

Nota. L'appareil de Frésenius se compose d'un petit matras soufflé, en verre très léger, muni d'un bon bouchon de liège percé de deux trous, livrant passage à deux petites fioles terminées par des tubes recourbés en S (fig. 4).

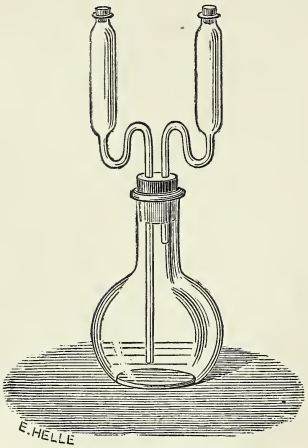


Fig. 4.

L'une de ces petites fioles reçoit de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique suivant les cas : l'autre, de la pierre ponce lavée, puis dessechée et calcinée, imbibée d'acide sulfurique pur. (Cette ponce est concassée en morceaux de la grosseur d'un grain de millet.) On y mélange environ moitié de Borate de soude pur, calciné, et boursouflé, divisé en petits grains de même grosseur que la ponce.

A l'effet de se servir de cet appareil, on place dans le petit ballon la matière dans laquelle on désire doser l'acide carbonique : puis on met dans les deux petites fioles les substances indiquées, et l'on bouche chaque orifice.

A. On pèse alors tout le système, bien exactement;

B. On enlève le petit bouchon de la fiole contenant la pierre ponce : puis, peu à peu, celui qui ferme la fiole qui contient l'acide;

Celui-ci descend sur la matière carbonatée, et dégage le gaz carbonique.

C. Lorsque le dégagement est complet, on aspire, pendant quelques secondes, avec la bouche, par la fiole contenant la pierre ponce, afin de remplacer par de l'air l'acide carbonique resté dans le flacon;

D. On remonte alors l'appareil, et on le pèse de nouveau.

La différence de poids, avant et après l'opération, indique la quantité, en poids, d'acide carbonique contenu dans la matière essayée.

6° Dans le cas présent, la différence de poids, avant et après le dégagement, sera multipliée par 2.

(1) Afin d'enlever, par l'ébullition, l'acide carbonique qui peut s'y trouver en dissolution.

Le produit indiquera, pour 1 litre d'eau, la quantité d'acide carbonique *totale*.

Pour évaluer l'acide carbonique libre :

1° On mesure encore 500 c. c. d'eau;

2° On les fait bouillir, pour chasser tous les gaz libres; et sans s'inquiéter du dépôt qui peut se former, on verse dans l'eau du chlorure de baryum ammoniacal en léger excès;

3° On continue à opérer exactement comme ci-dessus.

4° La différence entre les deux pesées, multipliée par 2, donne, cette fois, pour 1 litre d'eau analysée, la teneur en acide carbonique *combiné*.

5° Le chiffre trouvé étant retranché de l'acide carbonique total (1er résultat), la différence constitue l'acide carbonique *libre*.

III. Dosage de l'oxygène.

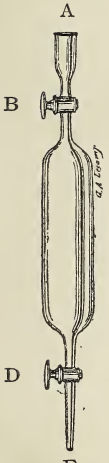


Fig. 5.

Nota. Cette opération nécessite l'usage d'une pipette particulière.

La figure ci-contre représente cet appareil. La capacité comprise entre le robinet supérieur B et l'extrémité inférieure de la pipette E est de 107 c. c. exactement. La figure ci-jointe est assez simple pour n'exiger aucune description plus étendue (fig. 5).

MANIÈRE D'OPÉRER.

1° On aspire en A l'eau à analyser placée au préalable dans un verre à expérience;

2° On ferme les robinets, et l'on enlève l'excédent de liquide contenu entre A et B; de cette façon, la capacité totale comprise entre le robinet B et l'extrémité E, se trouve pleine du liquide à analyser.

3° On introduit, par l'entonnoir A, 2 c. c. de potasse caustique, puis on remplace le verre où se trouvait l'eau à essayer par une petite capsule de porcelaine;

4° On ouvre le robinet D en grand;

5° On ouvre avec précaution le robinet B de manière à introduire la potasse en dissolution dans l'appareil, *sans y faire entrer la moindre bulle d'air*;

6° On lave l'excès de potasse attachée au tube avec de l'eau distillée que l'on enlève avec une pipette effilée;

7° On introduit de la même manière dans la pipette 5 c. c. exactement mesurés de liqueur de sulfate de fer $\frac{n}{100^e}$ titrée.

L'eau qui s'écoule par le robinet inférieur pouvant entraîner de petites quantités de sel de fer, on les recueille dans la capsule de porcelaine désignée ci-dessus, dans laquelle on a soin d'ajouter une quantité d'acide sulfurique assez grande pour que l'on ait un liquide très acide (5 à 6 c. c. d'acide dilué à 50 o/o). Le fer ne peut ainsi se peroxyder.

8° On ferme tous les robinets. On remarque alors un précipité floconneux verdâtre, qui peu à peu devient rouge, selon la quantité d'oxygène en réaction. L'appareil jaugeant 107 c. c., on n'opère par le fait que sur 100, déduction faite des 2 c. c. de potasse et 5 c. c. de sulfate de fer;

9° Après 5 minutes (temps ordinairement suffisant pour que la réaction soit complète), on verse dans l'entonnoir 2 c. c. d'acide sulfurique au demi : et, *laissant fermé le robinet inférieur*, on ouvre le robinet supérieur. L'acide, plus lourd que l'eau, pénètre lentement dans la pipette, se mêle au liquide et dissout les deux oxydes de fer;

10° La liqueur étant redevenue incolore, on laisse écouler le contenu dans un vase à titrer cylindrique ainsi que l'eau provenant du lavage de l'appareil;

11° On remplit une burette graduée de liqueur titrée de permanganate de potasse $\frac{n}{100}$: on ajoute goutte à goutte de cette liqueur dans celle provenant de l'essai ci-dessus décrit, jusqu'à coloration rose permanente;

12° On titre de même directement la liqueur de permanganate, à l'aide de 5 c. c. (mesurés avec la même pipette qui a servi à l'essai ci-dessus) de la même solution $\frac{n}{100}$ de sulfate de fer ammoniacal;

13° On retranche l'un de l'autre les volumes de permanganate $\frac{n}{100}$ employés dans les deux cas.

14° La différence, multipliée par 0,00008, fournit la quantité d'oxygène contenu dans les 100 c. c. d'eau essayée.

IV. Dosage du résidu sec.

1° Mesurer, sans les filtrer préalablement, 3 litres d'eau;

2° Les évaporer à une température de 95° à 100°, de façon à ne pas avoir de projections, ce qui serait une cause de pertes.

(On se sert pour cela d'une capsule de porcelaine à fond rond, placée sur un bain de sable : enfin, on remplace l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, jusqu'à complet épuisement du volume mesuré.)

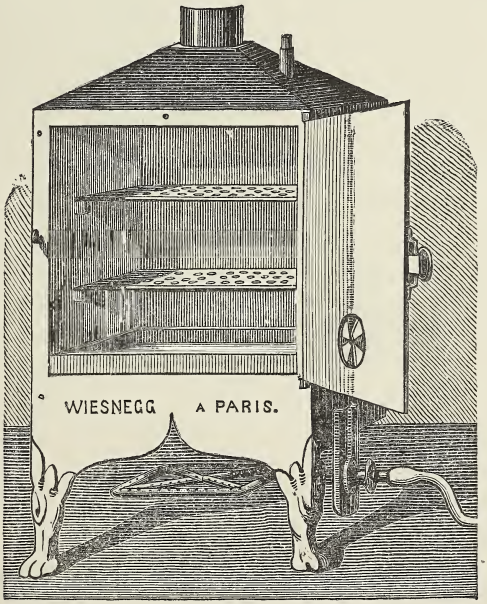


Fig. 6.

3° Lorsque la capsule ne contient plus que 100 à 150 centimètres cubes environ, on tare une grande capsule de platine : on y verse le contenu de la capsule de porcelaine, y compris la partie des substances siliceuses déposées sur les bords, et qu'on enlève en grattant avec un couteau de platine;

4° On lave les dernières traces à la pissette, et l'on a soin de les joindre au liquide principal contenu dans la capsule de platine;

5° On achève la dessication au bain-marie et lorsque l'on n'aperçoit plus de trace d'humidité, on porte à l'étuve

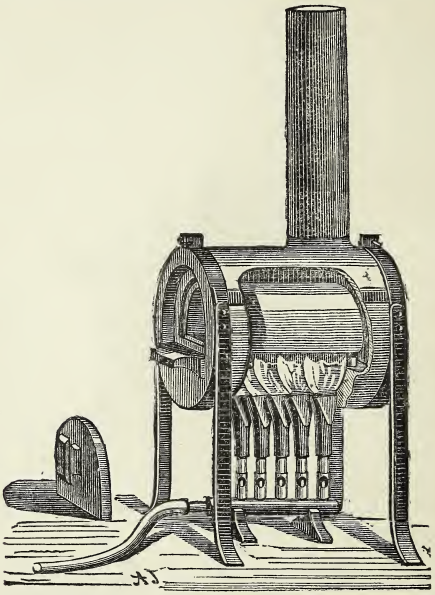


Fig. 7.

(fig. 6) chauffée à 100° — 110°, jusqu'à cessation de perte de poids (1);

(1) L'étuve de Mr Wiesnegg se règle avec une grande simplicité à l'aide du régulateur de Georges Krechel (propriété de la maison G. Fontaine, constr, 24, rue Racine).

6° On pèse exactement une dernière fois. La différence avec la tare de la capsule, divisée par 3, donne, pour 1 litre d'eau, le poids du résidu sec.

Nota. Conserver la matière obtenue pour les essais suivants.

V. Dosage des matières organiques.

1° La capsule de platine et son contenu sont ensuite introduits dans un moufle chauffé au rouge sombre (fig. 7). Il ne faut pas dépasser cette intensité; car on risquerait alors de chasser partiellement l'acide carbonique;

Nota. Nous appelons rouge sombre la température à laquelle se trouve le moufle quand il présente une couleur rouge à peine perceptible en plein jour, mais très apparente la nuit.

2° La matière organique se carbonise, et finit par brûler en totalité;

3° On laisse refroidir, et l'on pèse;

4° La différence de poids constatée entre cette pesée et la précédente, divisée par 3, donne, pour 1 litre d'eau, la teneur en matières organiques et en acide carbonique combiné.

On retranche de ce total le nombre qui représente l'acide carbonique combiné (voir dosage II).

Nota. Conserver la matière pour l'essai suivant.

VI. Dosage de la silice.

1° La matière calcinée (dosage IV) est humectée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur.

2° On évapore l'excès d'acide, et l'on calcine au rouge cerise pendant au moins un quart d'heure.

3° On laisse refroidir. On reprend par de l'eau, additionnée d'un cinquième en volume d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe avec précaution.

4° On filtre sur un filtre rapide, dont on connaît le

poids moyen de cendres (1) : puis on lave à l'eau distillée bouillante, à l'aide d'une pissette (fig. 8);

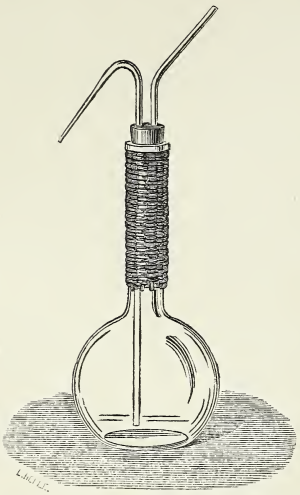


Fig. 8.

5° On recueille le liquide qui filtre et les eaux de lavage dans un ballon jaugé de cent centimètres cubes (on conserve ces liquides pour les dosages postérieurs).

6° Après avoir égoutté le filtre, on le calcine dans une capsule de platine tarée;

7° On retranche du poids total celui de la capsule, puis celui des cendres du filtre;

On divise le chiffre trouvé par 3 : le quotient représente la silice contenue dans 1 litre d'eau.

VII. Dosage de la chaux (carbonatée).

1° Sur les 100 centimètres cubes de liquide obtenu (Dosage VI, n° 5) on prélève, à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge, 50 centimètres cubes;

2° On neutralise par l'ammoniaque en léger excès;

3° On filtre, si la liqueur ne reste pas tout à fait limpide après quelque temps, et on lave à l'eau distillée;

4° On ajoute un léger excès d'oxalate d'ammoniaque et l'on porte à l'ébullition;

5° On recueille le précipité formé sur un petit filtre dont on connaît le poids de cendres (Dosage VI, n° 4, note 1).

(1) On détermine le poids moyen de cendres laissées par les filtres en calcinant dans une capsule de platine tarée 10 filtres identiques à ceux dont on se sert couramment. On divise par 10 le poids des cendres totales (déduction faite, bien entendu, du poids de la tare du vase de platine).

6° On lave à l'eau bouillante : on calcine le filtre égoutté dans une petite capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre (Voir Dosage V, n° 1, nota);

7° On pèse. La différence du poids total avec l'ensemble de la tare et des cendres du filtre, donne la teneur, en carbonate de chaux, pour la quantité d'eau employée.

On divise donc le résultat par 1,5. Le quotient donne le poids de carbonate de chaux contenu dans 1 litre.

En multipliant encore ce résultat par 0,56, on le calcule à l'état de chaux caustique.

VIII. Dosage de la magnésie.

1° Le liquide filtré provenant du dosage précédent (Dosage VII, n° 5) est additionné d'un excès de phosphate de soude et de quelques centimètres cubes d'ammoniaque;

2° La liqueur doit rester limpide et être alcaline. — On agite fortement et on laisse reposer pendant 12 heures;

3° On filtre le précipité cristallin : on le lave avec de l'eau ammoniacale au 1/10;

4° On laisse égoutter et sécher le filtre : puis on le calcine dans une capsule de platine tarée préalablement.

Lorsqu'il est carbonisé, on l'arrose avec un peu d'acide azotique fumant et on calcine à nouveau. — On obtient ainsi des cendres tout à fait blanches;

5° On pèse après refroidissement. On déduit la tare de la capsule; le poids de la matière saline ainsi obtenu est multiplié par 0,36 pour être calculé en magnésie.

On ramène à 1 litre d'eau analysée en divisant par 1,5.

IX. Dosage de l'acide sulfurique.

1° Le reste du liquide contenu dans le ballon jaugé de 100 centimètres cubes (Dosage VI, n° 5) est additionné de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique;

2° On verse le tout dans un ballon de verre non jaugé, et l'on ajoute un léger excès de chlorure de baryum en dissolution;

3° On porte à l'ébullition, et l'on filtre, après repos, sur un filtre en papier Berzélius;

4° On lave bien à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide de lavage filtré ne précipite plus une dissolution étendue de sulfate de soude;

5° On laisse égoutter le filtre, et on le calcine dans une capsule de platine tarée;

6° Le poids du sel de baryte, multiplié par 0,3433 et divisé par 1,5, donne pour 1 litre, l'acide sulfurique contenu dans l'eau.

X. Dosage du chlore.

1° On emplit une burette graduée en dixièmes de centimètre cube avec de la liqueur $\frac{N}{10}$ (normale décime) d'argent(1);

2° On prélève d'autre part 100 centimètres cubes d'eau à analyser, bien exactement mesurés à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge;

3° On introduit ce liquide mesuré, additionné de quelques gouttes d'une solution concentrée de chromate jaune de potasse, dans un vase cylindrique à titrer;

4° On verse la liqueur d'argent contenue dans la burette, goutte à goutte, en agitant avec une baguette de verre, jusqu'à coloration rouge sang permanente;

5° Le volume de liqueur titrée employé à cette opération, multiplié par 0,003546, indique, pour 100 c. c. d'eau employée, le poids de chlore.

On multipliera donc ce résultat par 10, afin de connaître la teneur pour 1 litre d'eau.

XI. Dosage des sulfures. (Sulfure de sodium.)

1° On emplit une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, avec la liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$;

(1) La liqueur d'argent doit être absolument neutre. Pour l'obtenir en cet état, lors de sa préparation, après la dissolution complète du métal par l'acide azotique, on sature celui-ci par du carbonate de magnésie pur, en excès.

On termine la préparation comme ci-dessus (Voir page 22, n° 7.)

2° On prélève encore, d'autre part, 100 c. c. de l'eau soumise à l'analyse, à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge;

3° On introduit ce liquide mesuré, additionné de quelques gouttes de solution d'empois d'amidon récemment préparé (1), dans un vase à titrer cylindrique;

4° On ajoute alors la liqueur titrée d'iode contenue dans la burette jusqu'à ce qu'une dernière goutte, par l'agitation, communique à tout le liquide la belle couleur bleue de l'iodure d'amidon;

5° Le volume de liqueur employé, multiplié par 0,0039, indique le sulfure de sodium contenu dans les 100 c. c. de l'eau analysée.

En multipliant par 10, on ramène le résultat à 1 litre.

Nota. 1° En substituant au multiplicateur 0.0039 le facteur 0,0017, le résultat sera calculé en gaz sulfhydrique dissous.

2° Si une prise d'essai de 100 c. c. est insuffisante, on prend le double. L'on multiplie alors le résultat final par 5 et non par 10, pour ramener au litre d'eau.

XII. Recherche de l'acide azotique.

1° On évapore à sec, dans une capsule de porcelaine, 20 c. c. d'eau à analyser.

2° On laisse refroidir. On ajoute environ 1/2 c. c. de réactif sulfophénique et l'on a soin de conduire, avec l'aide d'un agitateur, ce réactif à toutes les places de la capsule qui peuvent retenir un peu du résidu sec de l'eau évaporée.

3° Après l'action du réactif, on étend d'eau distillée : puis on ajoute un excès d'ammoniaque.

4° Une coloration jaune plus ou moins intense est l'indice certain de la présence de l'acide azotique dans l'eau analysée.

---

(1) On obtient l'empois d'amidon en délayant dans l'eau froide l'amidon en poudre fine. On chauffe alors modérément jusqu'à ce que la matière se gonfle et s'épaississe. Enfin, on ajoute l'eau nécessaire pour obtenir un liquide ayant une certaine fluidité. — Quoi que l'on puisse par divers moyens conserver l'empois d'amidon, nous préférons le préparer au moment de l'emploi.

EXEMPLE D'ANALYSE INDUSTRIELLE D'EAU (par l'auteur).

Titre hydrotimétrique 29°.

Par litre d'eau :

Silice	0,008
Acide sulfurique	0,056
Acide carbonique libre	nul.
Id. combiné	0,082
Chaux	0,144
Magnésie	traces.
Matières organiques	0,055
Résidu sec	0,345
Chlore	0,102
Sulfures	néant.
Nitrates	présence.

CHAPITRE DEUXIÈME.

SOUFRE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU SOUFRE BRUT. II. TITRAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE. — ACIDIMÉTRIE. III. ANALYSE DES PYRITES. IV. ESSAI DES SULFO-CARBONATES.

---

§ I. Essai du soufre brut.

Marche de l'opération.

1° On pèse 5 grammes de soufre brut ;

2° On calcine cet essai dans une capsule de *porcelaine* tarée ;

3° Lorsque tout ce qui est combustible est brûlé, on laisse refroidir et l'on pèse ;

4° Déduction faite de la tare de la capsule de porcelaine, la différence avec 5 donne la teneur en soufre réel pour 5 grammes.

On ramène à 100 grammes en multipliant par 20.

On évalue par différence de 100 le résidu (terre, etc.)

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE SOUFRE BRUT.

Soufre réel	85,92
Résidu (terre, sable, etc.) . . .	14,08
	100,00

§ II. Titrage de l'acide sulfurique libre. — Acidimétrie.

Réactifs nécessaires. — Marche des opérations.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Teinture de tournesol sensible.

Préparation : 1° Broyer finement quelques grammes de tournesol en pains ;

2° Délayer la poudre obtenue dans un mortier de porcelaine avec environ 500 c. c. d'eau distillée bouillante ;

3° Laisser reposer, et filtrer ;

4° Ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique très étendu, jusqu'à ce que le liquide soit devenu rouge-vineux;

5° Essayer, sur une assiette de porcelaine, en y déposant quelques gouttes de la teinture ainsi préparée, si la couleur rouge vineuse est bien stable ;

6° Si elle ne l'était pas, on arriverait à ce résultat par tâtonnement, en ajoutant à la masse soit une goutte d'acide, soit une goutte d'ammoniaque.

NOTA. La teinture de tournesol doit être conservée *au contact de l'air* : sans quoi, on la verra bientôt se décolorer, et des végétations cryptogamiques se produiront à la surface.

2. Liqueur titrée normale de soude caustique.

Préparation : 1° Peser 35 grammes de soude pure à l'alcool (ou 40 grammes de soude caustique ordinaire en plaques);

2° Introduire dans un flacon d'un litre, jaugé, avec de l'eau distillée en quantité suffisante pour opérer la dissolution;

3° Parfaire un litre avec de l'eau distillée, à la température ordinaire. — On titre la liqueur comme il sera dit plus bas.

3. Contre-liqueur normale d'acide oxalique.

Préparation : 1° Peser 63 grammes d'acide oxalique cristallisé pur et sec ;

2° Introduire, avec de l'eau distillée bouillante, dans un flacon jaugé d'un litre de capacité ;

3° Après dissolution complète, parfaire un litre avec de l'eau distillée à la température ordinaire.

Titrage de la liqueur alcaline normale. 1° Emplir une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes avec la liqueur alcaline préparée comme ci-dessus ;

2° Mesurer d'autre part, à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge, 10 c. c. de liqueur oxalique ;

3° Introduire dans un vase cylindrique à titrer, avec de l'eau distillée et quelques gouttes de teinture de tournesol sensible ;

4° Verser la liqueur alcaline contenue dans la burette, jusqu'à virage net de la couleur (celle-ci, de rouge qu'elle était, devient bleue);

Le volume de liqueur nécessaire à cet effet, devrait être exactement 10 centimètres cubes : mais en raison de l'excès de soude employé, il sera un peu moindre, en réalité.

La différence entre le volume de liqueur employé avec 10 c. c., multipliée par 100, représentera le volume d'eau distillée nécessaire à ajouter, par litre, pour que la liqueur devienne *normale.*

Un deuxième titrage permettra de vérifier l'exactitude du titre rectifié.

La contre-liqueur étant normale, la soude titrée le sera également puisqu'elle neutralisera l'autre volume à volume.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

Pour titrer l'acide sulfurique libre dans une dissolution, on en prelève une certaine quantité, variable avec la concentration des liquides sur lesquels on opère. Nous indiquerons la marche à suivre, sauf rectification de la part de l'opérateur, et selon les circonstances, des volumes de prise d'essai.

Nous dirons seulement qu'il faut, autant que possible, que la dilution s'approche de la liqueur normale (40 gr. d'acide sulfurique pur, par litre).

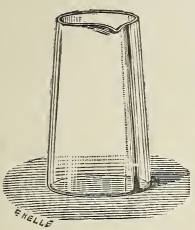


Fig. 9.

1° 10 centimètres cubes (ou 20, ou 50, ou 100,) sont introduits dans un verre cylindrique à essai (fig. 9), et additionnés d'eau, et de teinture de tournesol.

2° A l'aide de la liqueur titrée normale alcaline, que l'on verse au moyen d'une burette, on ramène au bleu la teinte du liquide à essayer.

3° Le volume de liqueur titrée employé, multiplié par 0 gr. 040 indique, pour le volume de matière à essayer employé, la quantité d'acide sulfurique anhydre.

Il est facile de rapporter l'essai à 1 litre de liquide.

Chaque centimètre cube de liqueur alcaline normale titrée, employé au dosage des divers acides libres, correspond aux chiffres suivants, par lesquels il suffit de multiplier le volume de liqueur titrée utilisé, pour connaître la teneur du liquide en acide réel.

	GR.
Acide sulfurique anhydre . .	0,040
Acide azotique » . .	0,054
Acide chlorhydrique » . .	0,03646
Acide acétique » . .	0,051
Acide oxalique « . .	0,036
» » cristallisé . .	0,063
Acide tartrique anhydre . .	0,066
» « cristallisé . .	0,075
Acide citrique anhydre . .	0,058
» » cristallisé . .	0,070
Bitartrate de potasse pur et sec . .	0,18811

Si l'on employait la liqueur alcaline $\frac{N}{10}$, le multiplicateur serait le même, mais divisé par 10.

Soit, pour l'acide sulfurique anhydre, 0,004 au lieu de 0 gr. 04, et ainsi de suite.

Pour obtenir rapidement un résultat, lorsque l'on a affaire à un mélange d'eau et d'acide sulfurique, il est très facile de se rendre compte, par un procédé extrêment rapide, de la quantité d'acide réel contenu dans la dissolution.

On plonge un densimètre dans le liquide : et la table suivante indique, à la température ordinaire, le chiffre que l'on cherche.

Densités des solutions aqueuses d'acide sulfurique à + 15°.

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent.				1 litre contient en kilogr.			
		SO^3 p. 100.	H^2SO^4 p. 100.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 53° Baumé.	SO^3.	H^2SO^4.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 53° Baumé
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2.3	2.8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0.039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4.8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6.8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0.105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16.7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11.5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15.2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0.147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0.210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,233	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24.5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0.416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent				1 litre contient en kilogr.			
		SO^3 p. 100.	H^2SO^4 p. 100.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 66° Baumé.	SO^3.	H^2SO^4.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 53° Baumé.
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,8	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,330
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,672	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	138,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,523	1,842	2,358	2,750

§ III. Analyse des pyrites.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Ammoniaque pure. Acide chlorhydrique pur. Azotate de potasse pur. Chlorure de potassium pur. Acide acétique pur. Chlorate de potasse pur;

2° Solution aqueuse concentrée de chlorure de baryum pur;

3° Liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$ (Voir Partie 1re, Chap. I, § II, page 23);

4° Solution d'empois d'amidon. (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage IX, n° 3, note);

5° Liqueur titrée de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre.

Préparation : 1° On pèse 25 grammes de protochlorure d'étain pur;

2° On fait dissoudre dans 150 c. c. d'acide chlorhydrique pur, dans un ballon jaugé d'un litre;

3° Après complète dissolution, on forme le volume au trait de jauge, avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique dans la proportion d'un cinquième environ.

Contre-liqueur : 1° Peser exactement 39 gr. 320 de sulfate de cuivre cristallisé pur;

2° Introduire avec de l'eau distillée tiède dans un ballon gradué d'un litre de capacité;

3° Former à la température ordinaire, avec de l'eau distillée froide, le volume indiqué.

Titrage de la liqueur de protochlorure d'étain : 1° On mesure exactement, à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits, 10 centimètres cubes de liqueur de cuivre, et l'on introduit ce liquide mesuré dans un petit ballon de verre;

2° On y ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique (environ 50 centimètres cubes) et l'on porte à l'ébullition;

3° Avec une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes remplie de liqueur d'étain, on verse de cette liqueur jusqu'à totale décoloration du liquide vert.

Le volume de liqueur employé correspond à :

	GR.
Cuivre métallique . . .	0,100
Oxyde de cuivre . . .	0,125
Peroxyde de fer . . .	0,126
Fer métallique . . .	0,0883
Antimoine métallique . .	0,096
Acide antimonique. . .	0,121

La liqueur d'étain s'oxydant très facilement à l'air, on doit la conserver sous une couche d'huile : il faut de plus, chaque fois que l'on s'en sert, la titrer à nouveau. Car à deux jours de distance, le titre varie d'une façon considérable.

CORPS A DOSER.

I. Soufre.
II. Arsenic.
III. Cuivre.
IV. Fer.
V. Gangue (insoluble, etc.).
VI. Eau.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du soufre.

La matière étant au préalable bien finement broyée et mélangée :

1° Peser 1 gr. 10 de pyrite crue, ou 2 gr. 20 de pyrite grillée;

2° Mélanger dans un mortier, avec 20 gr. d'azotate de potasse pur, et 15 grammes de chlorure de potassium pur ;

3° Introduire la matière dans une capsule de platine, et recouvrir avec une couche de mélange à parties égales des sels précédents (environ 10 gr. de mélange);

4° Faire fondre le tout au moufle (on ne doit pas voir d'étincelles briller à la surface du mélange pendant la chauffe);

5° Après quelques instants de fusion tranquille, retirer du feu et laisser refroidir;

6° Reprendre par un mélange de : Acide chlorhydrique pur 1 volume, eau distillée 4 volumes, le tout bouillant;

7° Introduire la totalité de la matière, sans filtrer, dans un ballon de 220 c. c. jaugé à 200 et à 220 (ballon à deux traits de jauge.);

8° Former le volume 220 c. c. avec de l'eau distillée, après refroidissement complet;

9° Filtrer : recueillir 100 centimètres cubes pour doser le soufre, et 100 c. c. pour doser l'arsenic et le cuivre;

10° Le liquide mesuré destiné au dosage du soufre est additionné, dans un ballon de verre, d'acide chlorhydrique, et d'un léger excès de chlorure de baryum;

11° On porte à l'ébullition : on filtre, et on lave le précipité à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtrant, prise à la douille de l'entonnoir et déposée sur un verre de montre, ne donne plus de précipité par le sulfate de soude;

12° On calcine dans une capsule de platine tarée. Le poids de la matière obtenue est multiplié par 0,137. Le produit représente la quantité de soufre contenu dans les 100 c. c. de liquide.

Sachant que ceux-ci correspondent à 0 gr. 5 ou à 1 gr. 0 de pyrite (selon que la prise d'essai a été de 1 gr. 10 ou de 2 gr. 20), il est facile de rapporter l'analyse à 100 gr. de matière normale.

II. Dosage de l'arsenic.

1° Les 100 centimètres cubes de liqueur filtrée séparée dans le dosage du soufre, en vue du dosage de l'arsenic (Dosage I, n° 9), sont introduits dans un ballon de verre, et additionnés d'environ 400 c. c. d'eau distillée;

2° On porte le tout à la température de 80° centigrades et l'on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que ce réactif n'ait plus d'effet;

3° On filtre le précipité. On le lave avec de l'eau tiède distillée, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage, additionnée, sur un verre de montre, d'une goutte de solution d'empois d'amidon et d'un peu de liqueur d'iode, se colore nettement en bleu;

4° On place alors l'entonnoir sur lequel on lave le précipité, au-dessus d'un vase à titrer, cylindrique;

5° On arrose avec de l'ammoniaque pure, et le sulfure d'arsenic, soluble dans ce véhicule, est complètement séparé. On lave le filtre avec de l'eau et de l'ammoniaque, puis, finalement avec de l'eau pure;

6° On place en réserve le filtre sur lequel se trouve le sulfure de cuivre, pour le dosage suivant;

7° Le liquide ammoniacal est sursaturé par de l'acide acétique pur, de façon à ce que la dissolution devienne *exactement* neutre;

8° On ajoute alors *une seule goutte* d'acide acétique pour acidifier très légèrement. Un excès d'acide acétique précipite l'iodure d'amidon et ne permet pas d'apprécier la fin de l'opération;

9° On introduit 10 c. c. de liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$ mésurés exactement à l'aide d'une pipette à 2 traits de jauge, dans un ballon gradué de 100 c. c. On remplit le ballon d'eau distillée jusqu'au trait, à la température ordinaire;

10° On emplit une burette avec cette dilution nouvelle

(liqueur $\frac{N}{100^e}$) et, après avoir ajouté au liquide acétique quelques gouttes d'empois d'amidon, on verse la liqueur jusqu'à ce qu'une dernière goutte colore tout le liquide en bleu persistant ;

11° Le volume de liqueur employé, multiplié par 0.000021, donne le chiffre d'arsenic contenu dans les 100 c. c. de prise d'essai (1).

On rapportera le dosage à 100 gr. de pyrite, au moyen d'un calcul analogue à celui que l'on a employé pour le soufre (Dosage I, n° 12).

III. Dosage du cuivre.

1° Le sulfure de cuivre recueilli sur le filtre (Dosage II, n° 6) est calciné dans une capsule de porcelaine tarée ;

Nota. Ne jamais calciner un sulfure, un arsenite, un phosphure dans un vase de platine : on s'exposerait à déteriorer celui-ci, ou même à le mettre hors d'état de servir.

2° La calcination étant opérée, on reprend, à chaud, dans un petit ballon par de l'acide chlorhydrique pur étendu d'un cinquième de son volume d'eau distillée ;

3° On porte à l'ébullition ; puis on peroxyde à l'aide d'un peu de chlorate de potasse ;

4° On chasse absolument *tout le chlore*, par une ébullition prolongée, et l'on s'assure que tout ce gaz est chassé au moyen d'un peu de solution de sulfate d'indigo, dans laquelle on fait barbotter le gaz qui se dégage (2) ;

---

(1) D'après les travaux de M. H. Pellet, 1 gr. d'iode correspond à 0 gr. 166 d'arsenic. Cette détermination a été souvent contrôlée expérimentalement. D'après Mohr, Græger, etc., la théorie indiquerait divers chiffres sur l'exactitude desquels ou n'est pas d'accord.

(2) On se sert à cet effet d'un petit tube de verre recourbé deux fois à angle droit, et qui est muni d'un bouchon percé d'un trou, dans lequel celui-ci s'engage. On place cet appareil sur le ballon contenant le chlore, et l'on plonge l'autre bout dans un peu de sulfate d'indigo très dilué. Si la couleur bleue de ce réactif disparait, c'est que le chlore n'est pas totalement chassé.

5° A l'aide d'une burette graduée remplie de liqueur de protochlorure d'étain titré, on décolore, à l'ébullition, la liqueur de cuivre ;

6° Le titrage préalable de la liqueur d'étain indiquant le volume de cette liqueur titrée qui correspond à 0 gr. 100 de cuivre, en supposant ce chiffre représenté par A, et faisant B le volume de liqueur d'étain employé à la décoloration de la liqueur cuivrique obtenue par le traitement du sulfure de cuivre, l'équation suivante donnera la quantité de cuivre contenue dans les 100 centimètres cubes de liquide analysé :

$$\frac{A}{0,1} = \frac{B}{x} \text{ soit } x = \frac{B \times 0,1}{A}$$

On rapportera le dosage à 100 gr. de matière normale, comme on a fait précédemment pour le soufre et pour l'arsenic (Dosage I, n° 12 et Dosage II, n° 11).

IV. Dosage du fer.

1° Peser 1 gr. de matière, le plus exactement possible (poudre porphyrisée) ;

2° Attaquer dans un ballon de verre, avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique (volumes égaux) ;

3° A l'ébullition, ajouter quelques cristaux de chlorate de potasse, pour peroxyder tout le fer et le cuivre ;

4° Chasser tout le chlore par une ébullition prolongée ;

(On s'assurera que tout ce gaz est disparu comme il a été dit ci-dessus. Voir Dosage III, n° 4 et note.)

5° Transvaser dans un ballon jaugé de 500 c. c., laver le ballon à l'eau distillée, et réunir les eaux de lavage au liquide principal dans le ballon gradué ;

6° Parfaire le demi-litre à la température ordinaire : agiter et laisser reposer ;

7° Prélever 40 centimètres cubes : les introduire dans un petit ballon : ajouter un excès d'acide chlorhydrique, et faire bouillir ;

8° Décolorer avec la dissolution de protochlorure d'étain, qui a déjà servi au titrage du cuivre;

9° Déduire du volume employé de liqueur d'étain celui qui correspond au cuivre trouvé (1);

10° Le protochlorure d'étain restant comme différence, correspond au fer : pour connaître le poids de ce dernier, on n'aura qu'à résoudre l'équation suivante dans laquelle A serait le volume de liqueur titrée nécessaire à la décoloration de 10 c. c. de contre-liqueur de cuivre, B celui de protochlorure trouvé pour le fer, et x le fer, à l'état de peroxyde.

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

Le poids trouvé x, est multiplié par 0,7, afin de connaître le poids de fer métallique contenu dans les 0 gr.08 de pyrite. — On ramène à 100 gr. de matière normale en multipliant par 1250.

V. Dosage de la gangue (insoluble).

1° Le liquide contenu dans le ballon jaugé de 500 c. c. (Dosage IV, n° 5) dont on a prélevé 40 centimètres cubes pour doser le fer, laisse déposer la gangue;

2° On filtre ce liquide; on lave le dépôt recueilli à l'eau bouillante, on calcine dans une capsule de platine tarée;

3° On considère comme gangue la différence qui existe

---

(1) La dilution employée ici est telle que les 40 centimètres cubes de prise d'essai correspondent à 0 gr. 08 de pyrite. Or, le dosage du cuivre, en employant les dilutions indiquées plus haut, est opéré sur un volume de liqueur égal à 0 gr. 5 ou à 1 gr. (suivant que l'on a pris 1 gr. 10, ou 2 gr. 20 de pyrite (Dosage I, n° 1). Il faut donc rapporter, par l'équation suivante, à 0 gr. 08 le volume de protochlorure à déduire.

On fait A le volume de liqueur employé pour la dilution dans laquelle on a dosé le cuivre, et l'on a :

$$\frac{0,5 \text{ (ou 1 gr.)}}{A} = \frac{0,08}{x}$$

x est le volume de protochlorure à déduire pour le cuivre.

entre la tare, additionnée du poids des cendres fournies par le filtre, et le poids total.

On multiplie le résultat par 100 (on a employé réellement 1 gr. de matière).

VI. Dosage de l'eau.

1° Peser 5 gr. de matière dans une capsule de platine tarée ;

2° Abandonner à l'étuve chauffée à 100°—110° centigrades, jusqu'à cessation de perte de poids ;

3° Par différence avec la tare de la capsule on connaît l'eau contenue dans les 5 gr. de matière.

On multiplie par 20, afin de ramener le résultat à 100 grammes de substance.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE PYRITE.

Soufre		47,34
Arsenic		0,02
Cuivre		0,05
Fer (peroxyde)	59,60	
Soit fer métallique . . .		41,72 (1)
Gangue		10,79
Eau		0,08
		100,00

§ VI. Essai des sulfo-carbonates.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'opération.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Solution saturée de sulfate de zinc ;

2° Essence de pétrole.

(1) Nous calculons le fer à l'état de peroxyde, quoiqu'en réalité il soit à l'état de sulfure. C'est pourquoi nous ne faisons entrer dans le total de l'analyse que le fer calculé à l'état métallique.

CORPS A DOSER.

I. Sulfure de carbone.

MARCHE DE L'OPÉRATION.

1° Dans un ballon de 500 c. c. de capacité, on introduit 30 c. c. de sulfo-carbonate à essayer;

2° On ajoute 100 c. c. d'eau et 100 c. c. d'une solution saturée de sulfate de zinc;

3° On bouche aussitôt avec un bouchon de caoutchouc portant un long tube étiré dont la partie la plus proche du ballon passe par un réfrigérant, et la partie effilée plonge dans une cloche graduée renfermant du pétrole;

NOTA. Cette cloche doit avoir 60 c. c. de capacité, et être divisée en dixièmes de centimètres cubes.

4° On a soin de placer d'abord dans cette cloche, 30 c. c. exactement mesurés de pétrole ordinaire;

5° Le tube étiré y étant plongé, de manière à être immergé dans la cloche, environ aux deux tiers de la hauteur du pétrole, on agite le mélange qui se trouve dans le ballon;

6° Il se dégage alors une quantité considérable de gaz carbonique; celui-ci barbote dans le pétrole et s'y lave;

7° Lorsque le dégagement se ralentit, on chauffe le ballon avec précaution en refroidissant le tube au moyen d'un courant d'eau : puis enfin on arrive à l'ébullition, pour chasser les dernières traces de sulfure de carbone;

8° Lorsqu'on a condensé environ 10 à 12 c. c. d'eau dans la cloche graduée, on arrête l'eau du réfrigérant, on chauffe davantage, et en même temps, on retire doucement la cloche en laissant tomber dedans l'eau condensée du tube effilé qui contient encore quelques globules de sulfure de carbone.

La cloche doit être enlevée avant que la vapeur d'eau ait eu le temps de chauffer le bas du tube étiré;

9° On lit le volume total du liquide contenu dans la cloche : on déduit le volume d'eau condensée, qui, du reste, se sépare nettement;

10° L'augmentation de volume du pétrole (à laquelle on ajoute 0,2 c. c. pour correction constante, à cause du pétrole adhérent au tube étiré) correspond au sulfure de carbone condensé.

Ce volume donne, pour les 30 c. c. essayés, le volume de sulfure de carbone y contenu.

On ramène à 100 par un calcul approprié.

CHAPITRE TROISIÈME.

CHLORE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. II. ESSAI DES CHLORURES DÉCOLORANTS.

---

§ I. Essai de l'acide chlorhydrique.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Teinture de tournesol sensible (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chapitre II, § II, page 37);

2° Liqueur alcaline normale titrée et contre-liqueur oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38.)

MARCHE DE L'OPÉRATION.

L'essai de l'acide chlorhydrique se fait de la même façon que celui de l'acide sulfurique, par la méthode acidimétrique.

Seulement, le volume de liqueur normale alcaline employé à l'essai, au lieu d'être multiplié par 0,040, est multiplié par 0,03646.

A part ce détail, les calculs se font de la même façon.

NOTA. Pour ne pas nous répeter, et éviter d'embrouiller l'esprit du lecteur, nous renverrons, dans les cas semblables, à la description précédente (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

§ II. Essai des chlorures décolorants.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai. — Tables.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution de sulfate d'indigo.

Préparation : 1° Broyer bien finement 10 gr. d'indigo ;

2° Les délayer dans le mortier même, avec la quantité suffisante d'acide sulfurique fumant de Nordhausen :

3° Ajouter une grande quantité d'eau distillée (environ un demi-litre).

Cette liqueur se conserve facilement.

2. Solution titrée d'acide arsénieux.

1° Peser 4 gr. 436 d'acide arsénieux pur ;

2° Peser 14 gr. de carbonate de soude pur et cristallisé ;

3° Introduire, *sans perte*, le tout dans 500 à 600 centimètres cubes d'eau distillée chaude ;

4° Après dissolution complète, neutraliser le carbonate par l'acide chlorhydrique pur, et ajouter un fort excès de cet acide ;

5° Transvaser le tout dans un ballon jaugé d'un litre, et former, à la température ordinaire, le volume indiqué.

MARCHE DE L'ESSAI.

1° On pèse 10 grammes de chlorure décolorant (chlorure de chaux) à essayer ;

2° On broie bien finement avec de l'eau. On ajoute de l'eau, peu à peu, et l'on fait tomber la bouillie claire obtenue dans un flacon jaugé d'un litre ;

3° On lave bien le mortier à l'aide d'un jet de pissette; on réunit les eaux de lavage au liquide, on fait un litre à la température ordinaire et l'on agite fortement pour rendre bien homogène;

NOTA. Chaque prise d'essai de cette liqueur doit être précédée d'une agitation prolongée; on ne laisse pas à la liqueur le temps de se déposer.

4° On mesure 10 centim. cubes de liqueur arsénicale titrée, et on les introduit, avec un excès d'acide chlorhydrique, dans un vase à titrer : on y ajoute quelques gouttes de la solution d'indigo afin de teinter franchement tout le liquide ;

5° On emplit une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, avec la solution de chlorure de chaux ;

6° On verse dans le vase à titrer la liqueur contenue dans la burette, en agitant le liquide bleu avec une baguette de verre, jusqu'à ce que celui-ci soit décoloré totalement ;

7° Le volume de chlorure de chaux employé contient 100 c. c. de gaz chlore, soit en poids 0 gr. 0317 : soit 1/10e de degré chlorométrique français.

Il est facile de calculer ce que contiennent 1000 c. c., soit 10 gr. de chlorure.

On ramène à 100 gr. du produit normal, en multipliant par 10.

Conversion des degrés chlorométriques anglais et français.

Le degré français indique combien 1 kilogramme de chlorure de chaux donne de litres de chlore à 0° et à 760mm de pression.

Le degré anglais indique la quantité en poids de chlore actif dans 100 parties de chlorure de chaux. — C'est le degré employé en Allemagne, en Russie et en Amérique.

Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.
63	20,02	80	25,42	97	30,82	114	36,22
64	20,34	81	25,74	98	31,14	115	36,54
65	20,65	82	26,06	99	31,46	116	36,86
66	20,97	83	26,37	100	31,78	117	37,18
67	21,29	84	26,69	101	32,09	118	37,50
68	21,61	85	27,01	102	32,41	119	37,81
69	21,93	86	27,33	103	33,73	120	38,13
70	22,24	87	27,65	104	33,05	121	38,45
71	22,56	88	27,96	105	33,36	122	38,77
72	22,88	89	28,28	106	33,68	123	39,08
73	23,20	90	28,60	107	34,00	124	39,40
74	23,51	91	28,92	108	34,32	125	39,72
75	23,83	92	29,23	109	34,64	126	40,04
76	24,15	93	29,55	110	34,95	127	40,36
77	24,47	94	29,87	111	35,27	128	40,67
78	24,79	95	30,19	112	35,59		
79	25,10	96	30,51	113	35,91		

CHAPITRE QUATRIÈME.

CARBONE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU NOIR DE FUMÉE. II. ANALYSE DU COKE. III. ANALYSE DU CHARBON DE TERRE.

§ I. Essai du noir de fumée.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Benzine rectifiée. — Éther à 62, rectifié.

CORPS A DOSER.

I. Noir de fumée réel.
II. Huile goudronneuse.

I. Dosage du noir de fumée.

1° Peser 10 grammes de noir à essayer;

2° Mettre en digestion, dans un verre à analyse, avec 100 à 125 c. c. de benzine rectifiée;

3° Après 3 ou 4 heures, filtrer sur un double filtre taré (1), en décantant seulement la benzine surnageante;

4° Laver également par décantation avec de la benzine et terminer par un peu d'éther;

5° Sécher le double filtre à l'étuve à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids, et peser exactement.

Le poids constaté, multiplié par 10, indique, pour 100 gr., le noir de fumée réel.

II. Évaluation de l'huile goudronneuse.

On évalue l'huile goudronneuse par différence de 100.

(1) Deux filtres de même poids l'un dans l'autre.

§ II. Analyse du coke.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Solution concentrée de chlorure de baryum.

2° Solution concentrée de potasse caustique.

3° Acide azotique pur. — Acide chlorhydrique pur.

4° Litharge pure (exempte de massicot) pulvérisée finement.

5° Azotate de potasse pur. — Chlorure de potassium pur.

6° Liqueur molybdique.

Préparation :

A. { 50 gr. acide molybdique.
105 gr. ammoniaque à 0,920.
95 c. c. eau distillée.

B. { 460 c. c. acide azotique pur } pour obtenir de
290 c. c. eau distillée } l'acide à 1,200 D.

Verser la liqueur A dans la liqueur B, et faire 1 litre à la température ordinaire. — Agiter pour rendre homogène, et filtrer après avoir laissé reposer vingt-quatre heures.

CORPS A DOSER.

I. L'eau.
II. Le soufre.
III. Le phosphore.
IV. Les cendres.
V. Le carbone.
VI. La puissance calorifique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° Peser 10 gr. de matière finement pulvérisée dans une capsule tarée;

2° Abandonner à l'étuve à la température de + 120° centigrades, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° Cette perte, constatée par une dernière pesée, étant multipliée par 10, représente l'eau contenue dans 100 gr. de coke;

II. Dosage du soufre.

1° Peser 5 grammes de la matière pulvérisée;

2° Mélanger avec environ 25 gr. d'un mélange composé d'un tiers de chlorure de potassium pur et deux tiers de nitrate de potasse pur;

3° Introduire le tout dans une capsule de platine assez large, et recouvrir avec une légère couche du mélange de chlorure et d'azotate;

4° Faire fondre au moufle, et laisser quelques minutes en cet état;

5° Retirer du feu, laisser refroidir, et reprendre après complet refroidissement par de l'eau aiguisée d'un cinquième, en volume, d'acide *chlorhydrique* pur;

6° Filtrer, et laver à l'eau bouillante;

7° Ajouter du chlorure de baryum en léger excès au liquide filtré, et porter à l'ébullition;

8° Laisser déposer le sulfate de baryte produit : filtrer et laver. Enfin calciner le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée.

Le poids du sulfate de baryte trouvé (déduction faite du poids de la tare) est multiplé par 0,137.

Le produit indique, pour les 5 gr. de prise d'essai, la teneur en soufre.

On multiplie ce résultat par 20, afin de ramener le dosage à 100 gr. de coke normal.

III. Dosage du phosphore.

1° Peser 5 grammes de matière;

2° Mélanger encore avec environ 25 grammes d'un mélange composé d'un tiers de chlorure de potassium pur, et

de deux tiers de nitrate (même mélange que dans le dosag du soufre);

3° Introduire dans une large capsule de platine, recou vrir avec une légère couche du mélange, faire fondre et laisser refroidir;

4° Reprendre par de l'eau aiguisée d'un cinquième en volume, non plus d'acide chlorhydrique, mais bien d'acide *azotique* pur, bien exempt de chlorures;

5° Filtrer, et laver à l'eau bouillante;

6° Ajouter 50 centimètres cubes de liqueur molybdique

7° Porter à l'étuve chauffée seulement à 40° centigrades sans laisser la température du liquide s'élever davantage, ce qui fausserait le résultat, en précipitant de l'acide molybdique libre;

8° Après 12 ou 15 heures, filtrer sur un double filtre taré (Voir Chap. IV, § 1er, Dosage I, n° 3, note, page 55.

9° Laver avec de l'eau légèrement aiguisée d'acide azotique;

10° Sécher le double filtre à l'étuve à 100° — 110° et peser.

Le poids du phospho-molybdate, multiplié par 0,016, fournit le poids du phosphore contenu dans les 5 gr. d'essai.

Ce résultat multiplié par 20, donne la teneur en phosphore de 100 gr. de coke.

IV. Dosage des cendres.

1° Peser 5 gr. de matière dans une capsule de platine tarée;

2° Calciner jusqu'à ce que la matière incinérée ne laisse plus percevoir de points noirs de carbone non brûlé;

3° Peser après refroidissement.

Déduction faite du poids de la tare de la capsule, on connait la quantité de cendres fournie par les 5 grammes de substance employée à l'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

V. Évaluation du carbone.

1° Les poids trouvés pour 100 gr. en cendres, soufre, phosphore et eau sont additionnés ensemble ;

2° La différence de cette somme avec 100 fournit le poids de carbone réel.

VI. Détermination du pouvoir calorifique.

Nota. Les cokes et les charbons contenant bien plus de carbone que les autres combustibles (briquettes, bois, etc.), on peut obtenir une approximation plus grande du pouvoir calorifique au moyen du procédé Berthier. Ce fait nous a engagé à indiquer ici cette méthode.

1° On prend 1 gr. de matière normale bien pulvérisée;

2° Mélanger avec 60 grammes de litharge pulvérisée fine et surtout exempte de massicot ;

3° Introduire le mélange dans un creuset de terre (Payen n° 3) ;

4° Recouvrir le tout avec une couche de deux centimètres d'épaisseur de litharge pure : couvrir le creuset et luter avec de la terre ;

5° Chauffer progressivement dans un feu de forge soutenu (rouge blanc) ;

6° Maintenir environ pendant une heure à cette température ;

7° Donner un *coup de feu*, pour rassembler le plomb réduit au fond du creuset;

8° Laisser refroidir. Casser le creuset : retirer le culot de plomb; le débarrasser de la scorie qui l'entoure en l'aplatissant sur une enclume et en l'amincissant sur les bords ;

9° Le débarrasser des restes de litharge en le faisant bouillir avec de la potasse en dissolution : le laver finalement à l'acide acétique étendu, puis à l'eau pure ;

10° Peser après l'avoir mis à dessécher à l'étuve à 100°—110°.

Le poids du plomb, multiplié par $237^{cal.},647$, fournit le nombre de calories susceptibles d'être dégagées par la com-

bustion du coke analysé, autrement dit, son pouvoir calorifique. (1)

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE COKE (par l'auteur).

Eau	0,33
Soufre.	0,12
Phosphore	traces
Cendres	6,20
Carbone	93,35
	100,00

Pouvoir calorifique 6942.

§ III. Analyse du charbon de terre.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

Les réactifs nécessaires sont les mêmes que pour l'analyse du coke (Partie 1ere, Livre 1e, Chap. IV, § II, page 56).

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Soufre.
III. Phosphore.
IV. Coke.
V. Matières volatiles.
VI. Carbone fixe.
VII. Cendres.
VIII. Pouvoir calorifique.

(1) Un gramme de carbone pur dégage 8080 calories, et peut fournir, par réduction de la litharge, 34 gr. de plomb métallique : d'où $\frac{8080}{34} = 237^{cal.},647$ sera le chiffre de calories représenté par 1 gr. de plomb réduit.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

II. Dosage du soufre.

III. Dosage du phosphore.

On opère exactement comme pour le coke (Voyez le § précédent, page 56 et suivantes). Mais on opère sur 10 gr. de matière au lieu de 5 gr.

On calcule les résultats pour 100, en tenant compte, bien entendu, de ce que la prise d'essai a été doublée.

IV. Dosage du coke (1).

1° Peser 5 gr. de matière dans un creuset de platine de la contenance de 50 centimètres cubes environ. Ce creuset et son couvercle sont tarés exactement.

2° On place l'appareil au-dessus de la flamme d'un chalumeau à gaz aérhydrique : on éteint le feu lorsque la flamme n'est plus colorée en jaune par les vapeurs qui s'échappent du creuset.

On fera bien de placer sur le couvercle un poids d'une centaine de grammes, destiné à empêcher la matière, qui peut se boursoufler sous l'influence du dégagement des gaz, de se répandre au dehors;

3° On laisse refroidir et l'on pèse. On défalque la tare. La différence fournit le poids du coke pour 5 grammes de charbon.

On ramène le résultat à 100 gr. en le multipliant par 20.

V. Dosage des matières volatiles.

Le poids du coke direct (Dosage précédent), retranché du

(1) On obtient, en suivant ce procédé, ce que l'on appelle, le coke *direct* : c'est-à-dire le coke plus les cendres. Pour avoir le coke réel, il faudra défalquer le poids, pour cent, de ces dernières (Voir plus loin, Dosages VI et VII).

poids du charbon normal, fournit par différence la somme des matières volatiles et de l'eau.

En soustrayant la quantité trouvée pour celle-ci (Dosage I), on connaîtra le poids des matières volatiles.

VI. Dosage du carbone fixe.

Le carbone fixe est identique avec le coke réel (Voyez Dosage IV, note).

VII. Dosage des cendres.

Se fait de la même manière que le dosage des cendres de coke (Voyez § précédent, Dosage IV).

VIII. Détermination du pouvoir calorifique.

Le pouvoir calorifique d'un charbon s'obtient comme celui du coke (Voyez encore § précédent, Dosage VI). Il est un peu moins rigoureux dans ce cas, à cause des matières hydrogénées que ceux-ci contiennent en un peu plus grande quantité.

Cependant, pour les expériences comparatives et industrielles, il est amplement suffisant.

Le cadre de cet ouvrage nous interdit la description des procédés plus compliqués qui, du reste, laissent encore bien à désirer eux-mêmes et sont loin d'avoir la simplicité de l'essai de Berthier.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE CHARBON DE TERRE.

Eau			0,80
Soufre			0,02
Phosphore			0,05
Mat. volatiles.			16,10
Carbone fixe .	76,53	Coke direct . .	83,03
Cendres . .	6,50		
			100,00

Pouvoir calorifique 7150.

LIVRE SECOND.

Métaux et leur Dérivés. — Alliages.

CHAPITRE PREMIER.

AMMONIAQUE.

SOMMAIRE : I. TITRAGE DES SELS AMMONIACAUX. II. ALCALIMÉTRIE.

§ I. Titrage des sels ammoniacaux.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche des opérations.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Magnésie calcinée en poudre.
2° Paraffine blanche en petits fragments.
3° Teinture de tournesol sensible (Voir partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37).
4° Liqueur alcaline titrée normale (Voir partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37).
5° Liqueur normale d'acide oxalique titré (Voir au même endroit).

CORPS A DOSER.

I. Impuretés (mélangées au sel ammoniacal réel).
II. Sel ammoniacal réel.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

I. Dosage des impuretés.

1° Peser 10 gr. du sel à essayer dans une capsule de platine tarée;

2° Volatiliser le sel ammoniacal à une température modérée;

3° Laisser refroidir la capsule et peser;

Par différence du poids total et de la tare, on connait le taux, en impuretés, des 10 gr. de sel essayé.

On ramène à 100 gr. en multipliant le résultat par 10.

II. Dosage du sel ammoniacal réel.

1° On introduit deux grammes de matière dans un ballon non gradué d'un litre, avec cinq grammes environ de magnésie calcinée;

2° On y ajoute un peu d'eau, pour délayer : puis un petit morceau de paraffine blanche gros comme un pois, pour apaiser la mousse, enfin, assez d'eau pour faire en tout environ 500 c. c.

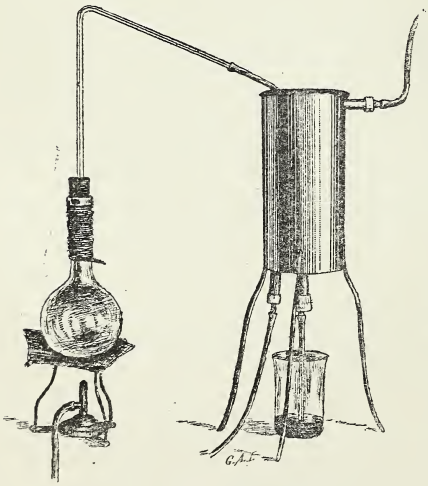


Fig. 10.

3° On adapte au ballon un tube de dégagement (fig. 10), qui se relie à un serpentin en verre ou en étain, placé dans un réfrigérant à courant d'eau.

4° L'extrémité du serpentin plonged dans le fond d'un vase à titrer, dans lequel se trouvent 10 c. c. de liqueur d'acide oxalique titré normal et un peu de teinture de tournesol sensible.

5° On distille environ 200 c. c. Tout l'alcali volatil est chassé, et se trouve alors combiné à l'acide titré.

6° On dose alors l'ammoniaque comme nous allons le décrire, par la méthode alcalimétrique *par reste*;

7° Enfin, on multiplie par un des facteurs suivants selon les cas, l'ammoniaque obtenue, afin de transformer le résultat en sel ammoniacal.

On multiplie l'ammoniaque par :

3,358 = sulfate d'ammoniaque pur et sec.

3,088 = chlorhydrate d'ammoniaque pur et sec.

4,176 = azotate » »

§ II. Alcalimétrie.

Réactifs nécessaires. — Marche des opérations.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Teinture de tournesol sensible (Voir 1re Partie, Livre 1er, Chap. II, § 2, page 37.);

2° Liqueur titrée normale d'acide oxalique (V. même endroit);

3° Liqueur alcaline titrée normale (V. même endroit).

MARCHE DES OPÉRATIONS.

1° La matière dans laquelle on dose l'alcali libre, étant en solution incolore, autant que possible, on la teinte légèrement à l'aide de tournesol sensible;

2° A l'aide d'une burette graduée pleine du liquide titré acide, on ramène à la teinte rouge la liqueur bleue;

3° Le volume d'acide employé est multiplié par un chiffre qui correspond à l'alcali dosé.

Voici les divers facteurs employés dans les différents cas :

Azote	0,014
Ammoniaque	0,017
Potasse anhydre	0,04711
Soude anhydre	0,031
Carbonate de soude sec. . .	0,053
Carbonate de soude cristallisé .	0,143

Carbonate de potasse . . .	0,06911
Baryte	0.0765
Chaux	0,028
Bicarbonate de soude . . .	0,084
Bicarbonate de potasse . . .	0,10011

Ces multiplicateurs représentent la quantité d'alcali libre ou carbonaté neutralisé par 1 centimètre cube de liqueur normale acide, soit un millième d'équivalent de ces substances.

La méthode alcalimétrique décrite est la méthode directe. On est quelquefois obligé d'opérer *par reste*. C'est le cas indiqué, dans ce même chapitre, pour le dosage de l'ammoniaque : c'est aussi le cas le plus généralement suivi pour le dosage des alcalis carbonatés.

On opère alors de cette façon :

1° La matière en solution limpide, est introduite dans un ballon avec du tournesol et 10 c. c. d'acide titré;

2° On porte à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique : on laisse refroidir;

3° Au moyen d'une burette graduée pleine de liqueur alcaline titrée, on dose l'acide resté libre;

4° Le volume de liqueur alcaline normale employé, retranché de 10 (puisque l'on a employé 10 c. c. d'acide titré), indique le volume de ce dernier liquide réellement neutralisé par l'alcali dosé;

5° Ce volume obtenu *par reste* est multiplié, comme dans la méthode directe, par un facteur approprié.

CHAPITRE DEUXIÈME.

POTASSIUM ET SODIUM.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DU NITRATE DE SOUDE BRUT. II. ESSAI DU CHLORURE DE POTASSIUM BRUT. III. TITRAGE DE LA POTASSE BRUTE. IV. ANALYSE DU SULFATE DE SOUDE BRUT. V. ANALYSE DE LA SOUDE BRUTE. VI. ANALYSE DE LA POUDRE. VII. ANALYSE DES CENDRES VÉGÉTALES. VIII. ANALYSE DES MÉLANGES DE VERRERIE.

§ I. Analyse du nitrate de soude brut.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude.

Préparation : 1° On pèse 2 gr. 480 d'hyposulfite de soude cristallisé;

2° On les introduit dans un ballon gradué de 100 c. c.;

3° On fait dissoudre le sel dans l'eau tiède, et après dissolution on forme le volume indiqué à la température ordinaire avec de l'eau distillée;

4° On agite pour rendre bien homogène.

NOTA. Cette liqueur ne se conserve pas : on la prépare au moment de l'usage.

2. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ de nitrate d'argent. (V. Chap. 1^er^, 1^ere^ Partie, Livre 1^er^, § 2, page 22.)

3. Solutions concentrées :

1° de chromate jaune de potasse neutre.

2° de chlorure de baryum.

3° d'iodure de potassium pur (bien exempt d'iodate).

4. Acide chlorhydrique pur.

CORPS A DOSER.

I. Eau hygrométrique.
II. Chlorure de sodium.
III. Sulfate de soude.
IV. Iodate de soude.
V. Nitrate de soude (nitrite inclus).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau hygrométrique.

1° On pèse 10 grammes de matière dans une capsule de porcelaine tarée;

2° On abandonne à l'étuve à la température de 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° On multiplie par 10 la perte constatée par une dernière pesée, afin de ramener à 100 gr. de substance le résultat.

II. Dosage du chlorure de sodium.

1° On pèse 10 gr. de matière normale. On les introduit avec précaution dans un ballon jaugé de 500 c. c.;

2° On ajoute l'eau distillée nécessaire pour obtenir une dissolution complète, et l'on forme le volume indiqué à la température ordinaire. On agite fortement, et on laisse reposer. — On filtre, s'il y a un dépot appréciable (1);

3° On prélève alors 10 c. c. de ce liquide, qu'on introduit dans un vase à titrer, avec quelques gouttes de la solution de chromate jaune de potasse et de l'eau distillée;

4° A l'aide d'une burette graduée en dixième de c. c., on verse, en agitant avec une baguette de verre, de la liqueur

(1) Auquel cas on pourrait le recueillir sur le filtre, le laver, et le calciner dans une capsule de platine tarée. Déduction faite de la tare, le poids constaté après incinération, multiplié par 10, fournirait, pour 100 gr. de matière, la partie insoluble dans l'eau.

titrée d'argent $\frac{N}{10}$, jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte rouge sang permanente;

5° Le volume de liqueur titrée employée à cet effet, multiplié par 0,005846 indique, pour les 10 centimètres cubes de liquide prélevé, la quantité de chlorure de sodium existante.

On ramène à 100 gr. de matière initiale en multipliant le résultat obtenu par 500. (Les 10 c. c. prélevés équivalent à 0 gr. 2 de substance normale.)

Nota. S'il arrivait que, pour la prise d'essai, la liqueur $\frac{N}{10}$ soit trop concentrée, et qu'il ne fut pas possible d'apprécier le chlorure de cette façon, il faudrait recommencer en employant la liqueur $\frac{N}{100}$. On la prépare en mesurant 10 c. c. de liqueur $\frac{N}{10}$ à l'aide d'une pipette à 2 traits; on introduit cette liqueur dans un ballon gradué de 100 c. c. et l'on étend d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, à la température ordinaire : on agite pour rendre homogène.

III. Dosage du sulfate de soude.

1° Prélever 50 c. c. de la dissolution préparée en vue du dosage du chlorure de sodium (Dosage II, n^{os} 1 et 2), et les introduire dans un petit ballon de verre;

2° Ajouter de l'acide chlorhydrique pur, pour aciduler fortement;

3° Verser dans la liqueur un excès de solution de chlorure de baryum;

4° Faire bouillir et filtrer sur un filtre dont le poids de cendres est connu (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage VI, n° 4, note, page 32);

5° On lave à l'eau bouillante, et l'on calcine le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée. On pèse après refroidissement.

Le poids total, diminué du poids de la capsule et des cendres du filtre, représente le sulfate de baryte formé, pour les 50 c. c. de prise d'essai.

On multiplie par 0,3433 afin d'avoir l'acide sulfurique correspondant, et l'on ramène par le calcul à 100 gr. de matière normale.

Enfin, sachant que 1 partie d'acide sulfurique correspond à 1 gr. 77 de sulfate de soude, on multiplie par ce chiffre (1.77) l'acide sulfurique trouvé.

IV. Dosage de l'iodate de soude (1).

1° Prélever 50 c. c. de la solution primitive (employée aux dosages précédents. Voir Dosage II, nos 1 et 2);

2° Ajouter à cette solution, que l'on introduit avec un peu d'eau dans un vase à titrer, quelques gouttes de solution d'empois d'amidon, un excès d'acide chlorhydrique et un excès d'iodure de potassium en dissolution;

3° Au moyen d'une burette graduée, verser de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude, jusqu'à décoloration bien nette de la liqueur;

4° Le volume de liqueur employé dans cette opération est multiplié par 0,0033. Le produit indique, en iodate de soude, la quantité de ce sel contenue dans les 50 c. c. de solution primitive employée.

On ramène, par le calcul, à 100 gr. de matière normale.

Nota. De même que pour le dosage du chlorure de sodium, si la quantité d'iodate était faible, il faudrait diluer la liqueur d'hyposulfite, de façon à la rendre $\frac{N}{100}$. Ce qui se fait absolument de la même façon que pour la liqueur de nitrate d'argent. (Dosage II, nota.)

V. Évaluation du nitrate de soude (Nitrite inclus).

On évalue le nitrate par différence.

On additionne les chiffres des substances dosées; on en retranche le total de 100; la différence est comptée comme nitrate.

(1) L'iode est presque entièrement à l'état d'iodate et non d'iodure.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE NITRATE DE SOUDE BRUT.

Eau . . .	1,36
Chlorure de sodium	1,52
Sulfate de soude .	0,92
Iodate de soude .	0,29
Nitrate de soude .	95,91
	100,00

NOTA. Les fabricants refusent ordinairement le nitrate contenant plus de 1 o/o de chlorure de sodium.

§ II. Essai du chlorure de potassium brut.

Marche de l'essai (rapide).

NOTA. Ce sel, employé en grande quantité comme engrais, est essayé d'une façon suffisante par le procédé suivant, que sa simplicité recommande.

1° Peser 50 gr. de chlorure de potassium;

2° Les introduire dans un verre à expérience cylindrique;

3° Plonger un thermomètre dans le sel, et laisser cet instrument s'arrêter à son point normal;

4° Noter la température;

5° Mesurer 200 c. c. d'eau distillée;

6° En prendre la température exacte : si elle n'est pas au même degré que le chlorure, on l'y ramène aussi rigoureusement que possible;

7° Ajouter l'eau sur le chlorure, et agiter avec le thermomètre;

8° Noter la température la plus basse atteinte par celui-ci (le chlorure pur de potassium peut produire un abaissement de 12 degrés nets);

9° Représentant par A le chlorure de potassium contenu dans un mélange de chlorure commercial (dont l'impureté ordinaire est le chlorure de sodium), et par d l'abaissement net de température (différence entre la température initiale et finale de l'expérience), la formule suivante indique la pureté du chlorure de potassium

$$A = \frac{100 \times d - 190}{9,5}.$$

§ III. Titrage de la potasse brute.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Teinture de tournesol sensible. (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37.)

2° Liqueur titrée normale d'acide oxalique. (Voir même endroit.)

3° Liqueur titrée alcaline normale. (V. même endroit.)

MARCHE DE L'ESSAI.

1° On pèse 100 gr. de potasse normale : on les fait dissoudre dans l'eau distillée;

2° On introduit le tout, après dissolution, dans un ballon jaugé d'un litre, et l'on forme ce volume, à la température ordinaire, avec de l'eau distillée;

3° On filtre le tout sur un filtre dont on connait le poids de cendres (Voir la note de la page 32) et, après avoir séparé le liquide filtré, on lave complètement le dépôt insoluble, *en ayant soin de ne pas mêler l'eau de lavage avec le liquide principal;*

4° On calcine le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée : on pèse après refroidissement, et déduction faite du poids de la tare, on connaît immédiatement le poids pour 100 gr. des matières insolubles dans l'eau.

Ceci fait, on procède au titrage. Pour cela :

1° On prélève 10 c. c. de liquide filtré, que l'on additionne d'un peu d'eau et de teinture de tournesol dans un petit ballon de verre, et de 20 c. c. de liqueur titrée d'acide oxalique normal. Après avoir soumis le tout à une ébullition prolongée, pour chasser le gaz carbonique, on verse dans le liquide, au moyen d'une burette, de la liqueur alcaline normale : autrement dit, on procède à un essai alcalimétrique *par reste*. (Voir les détails de cette opération au chapitre précédent, § II, alcalimétrie.)

Nota. Cet essai est ordinairement suffisant. Dans les cas particuliers où l'analyse complète serait nécessaire, on opérerait comme il sera dit plus bas quand on traitera de l'analyse de la soude brute. Nous croyons inutile d'insister davantage sur ce point.

§ IV. Analyse du sulfate de soude brut.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

Nota. Ce sel est employé pour la fabrication du verre.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Liqueur titrée d'argent $\frac{N}{10}$. (V. Partie 1ere, Chap. 1er, § II, page 22.)

2° Liqueur de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre. (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.)

3° Liqueur titrée alcaline normale. (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37.)

4° Teinture de tournesol sensible. (Voyez même endroit.)

5° Solution concentrée aqueuse de chromate jaune de potasse.

CORPS A DOSER.

I. Insoluble à l'eau.
II. Acide libre (sulfurique).
III. Chlorure de sodium.
IV. Peroxyde de fer (très exactement).
V. Sulfate de soude.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° Peser 10 gr. de matière. Dissoudre dans l'eau bouillante (100 c. c.);

2° Filtrer sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre);

3° Laver à l'eau bouillante (1). Sécher à l'étuve à 100° — 110°;

4° Peser. Le poids trouvé, multiplié par 10, donne l'insoluble pour 100.

II. Dosage de l'acide sulfurique libre.

1° Le liquide provenant du dosage précédent (Voyez Dosage I, nos 1 et 3 et note) et les eaux de lavage du filtre sont réunis ensemble, et amenés à un volume total de 200 c. c., dans un ballon jaugé, à l'aide d'eau distillée;

2° Après avoir agité pour rendre homogène, on prélève 100 c. c. correspondants à 5 gr. de matière. On y ajoute un peu de tournesol sensible, 10 c. c. d'acide oxalique normal titré et de l'eau, et l'on fait bouillir dans un petit ballon de verre;

3° A l'aide de liqueur alcaline normale titrée, on procède à un essai alcalimétrique par reste, comme il a été décrit plus haut. (Voir Partie 1ere, Livre 2e, Chap. I, § II, page 66.)

III. Dosage du chlorure de sodium.

1° Mesurer 50 centimètres cubes de liqueur (Dosage II, n° 1) correspondants à 2 gr. 50 de matière normale. Les introduire dans un vase à titrer (2);

2° Ajouter alors de la solution de chromate, de façon à teinter fortement le liquide;

3° A l'aide d'une burette graduée, verser la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent, jusqu'à ce que le mélange soit nettement devenu rouge permanent;

---

(1) Les eaux de lavage sont réunies au liquide principal, afin de former un volume de 200 c. c. dont il sera fait mention plus bas. (Voyez Dosage II, n° 1.)

(2) Il faut neutraliser exactement l'acidité du liquide par un excès de carbonate de chaux pur. La partie non dissoute de ce réactif ne nuit pas à la facilité du titrage.

4° Le volume de liqueur $\frac{N}{10}$ employé, multiplié par 0,005846, donne le poids de chlorure de sodium contenu dans les 50 c. c. de liquide prélevé, soit 2 gr. 50 de matière réelle.

On multiplie par 40, afin de rapporter le dosage à 100 gr.

IV. Dosage du peroxyde de fer.

1° Mesurer et introduire dans un ballon de verre 10 c. c. de liqueur titrée de sulfate de cuivre ;

2° Mesurer et introduire dans un deuxième ballon de verre les 50 c. c. restant de liquide obtenu par la dissolution des 10 gr. de matière servant de prise d'essai (Dosage I, nos 1 et 3 et Dosage II, n° 1) = 2 gr. 50 de matière ;

3° Ajouter un assez grand excès d'acide chlorhydrique dans chaque ballon et faire bouillir ;

4° Ajouter un peu de chlorate de potasse afin de peroxyder ;

5° Chasser le chlore resté en dissolution, par une ébullition très prolongée (point très important) ;

6° A l'aide d'une burette remplie de liqueur de protochlorure d'étain, on décolore d'abord la liqueur titrée de cuivre. Le volume de protochlorure employé correspond à 0,126 de peroxyde de fer : c'est le *titre* de ce liquide ;

7° On décolore avec le même réactif la matière à essayer. On note le volume de protochlorure employé ;

8° Alors, faisant A le titre de cette liqueur d'étain, et B le volume employé à décolorer l'essai, on aura, pour les 2 gr. 50 de matière normale :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \quad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x égale le résultat cherché.

On ramène à 100 gr. de matière normale, en multipliant par 40.

V. Dosage du sulfate de soude.

Le sulfate de soude est évalué par la différence qui existe entre 100 et la somme des éléments dosés ci-dessus.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE SULFATE DE SOUDE BRUT.

Insoluble . .	0,57
Acide libre . .	1.42
Chlorure de sodium	1,89
Peroxyde de fer .	0,97
Sulfate de soude .	95,15
	100,00

§ V. Analyse de la soude brute.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

2. Liqueur normale alcaline titrée. (V. même endroit.)

3. Teinture de tournesol sensible. (Voir même endroit.)

4. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'iode. (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 23.)

5. Solution d'empois d'amidon. (V. Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage IX, n° 3, note.)

6. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent. (V. Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 22.)

7. Solutions concentrées :

1° de sulfate de zinc pur.
2° de chlorure de baryum.
3° de chromate jaune de potasse.

8. Carbonate de chaux pur.

9. Acide acétique pur.

CORPS A DOSER.

I. Insoluble.
II. Carbonate de soude.
III. Hyposulfite de soude.
IV. Sulfure de sodium.
V. Chlorure de sodium.
VI. Sulfate de soude.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° Peser 100 gr. de matière, desséchée au préalable sous une cloche, auprès de chaux caustique récemment calcinée, qui absorbe l'humidité (1);

2° On fait dissoudre dans un ballon, à l'aide d'eau distillée tiède (45° à 50°);

3° On filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre);

4° Le liquide est recueilli dans un ballon jaugé d'un litre, pour les déterminations suivantes, et amené au volume voulu, à la température ordinaire;

5° Le double filtre est lavé à part, à l'eau bouillante, et séché à l'étuve à 100°—110°.

Le poids trouvé n'a besoin d'aucune correction, puisque l'on a opéré sur 100 gr. de matière privée d'humidité.

II. Dosage du carbonate de soude.

1° On prélève sur le volume d'un litre, obtenu dans le dosage de l'insoluble, 10 c. c. qu'on introduit dans un ballon de verre;

2° On y ajoute un peu de teinture de tournesol et 20 c. c. de liqueur titrée normale d'acide oxalique;

(1) 24 heures sont nécessaires pour cela. La matière est placée dans une capsule, près d'un vase assez grand, rempli de chaux récemment cuite, et anhydre, par le fait. Le tout est enfermé sous une grande cloche de verre, d'une dizaine de litres de capacité environ.

3° On fait bouillir pour chasser l'acide carbonique : on laisse refroidir ;

4° On verse alors, dans la liqueur, de la soude normale titrée, à l'aide d'une burette graduée, afin de ramener au bleu la liqueur rouge ;

5° On termine comme un essai alcalimétrique par reste (Voyez Partie 1re, Livre II, Chapitre II, page 66), et l'on ramène le résultat à 100 gr. de matière.

III. Dosage de l'hyposulfite de soude.

1° On prélève encore 10 c. c. de la solution précédente (équivalents à 1 gr. de matière), on les neutralise *exactement* par de l'acide acétique ;

2° On y ajoute, à froid, un excès de solution de sulfate de zinc. On filtre, on lave, et le liquide filtré, additionné de l'eau de lavage, est introduit dans un vase à titrer ;

3° On ajoute un peu de solution d'empois d'amidon, et, à l'aide d'une burette, on verse de la liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$ jusqu'à coloration bleue ;

4° Le volume de liquide employé, multiplié par 0,0248, indique, pour les 10 c. c. d'essai (soit 1 gr. de matière), la quantité d'hyposulfite.

On rapporte le résultat final à 100 gr. de substance, en multipliant par 100.

IV. Dosage du sulfure de sodium.

1° Prélever encore 10 c. c. de dissolution (Voir Dosage I, nos 1 et suivants) ;

2° Neutraliser *exactement* par l'acide acétique ;

3° Ajouter de l'empois d'amidon ; puis, à l'aide d'une burette, remplie de liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'iode, ramener la liqueur à la coloration bleue de l'iodure d'amidon ;

4° Retrancher du volume total le volume de cette même liqueur employé dans le dosage précédent ;

5° Multiplier la différence des volumes par 0,0039;

6° Le chiffre trouvé représente le sulfure de sodium pour les 10 c. c. de prise d'essai.

On multiplie par 100, pour ramener le dosage à 100 gr. de matière.

V. Dosage du chlorure de sodium.

1° Prélever encore 10 c. c. de dissolution (Dosage I, nos 1 et suivants);

2° Ajouter de l'acide acétique pour rendre franchement acide;

3° Saturer l'excès d'acidité par du carbonate de chaux pulvérisé pur, jusqu'à ce qu'il y ait une légère quantité de cette poudre qui refuse de se dissoudre;

4° Ajouter quelques gouttes de chromate jaune de potasse afin de teinter la liqueur;

5° Sans s'inquiéter du dépôt de carbonate, verser dans le liquide, jaune au moyen d'une burette graduée, de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ de nitrate d'argent, jusqu'à coloration nette et permanente rouge sang;

6° Le volume de liqueur employé, multiplié par 0,005846, indique, pour les 10 c. c. de prise d'essai, la quantité de chlorure de sodium.

On ramène à 100 gr. de matière, en multipliant par 100.

VI. Dosage du sulfate de soude.

1° On prélève 50 c. c. de dissolution (Voir Dosage I, nos 1 et suivants);

2° Aciduler fortement par de l'acide chlorhydrique, et faire bouillir;

3° Ajouter un excès de chlorure de baryum;

4° Filtrer : laver à l'eau bouillante;

5° Calciner dans une capsule de platine tarée;

6° Du poids total retrancher celui de la tare et des

cendres du filtre (Voyez Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage V, nº 4, note page 32);

7° La différence, multipliée par 0,343, donne l'acide sulfurique, lequel multiplié par 1,77 donne le sulfate de soude contenu dans les 50 c. c. de prise d'essai (soit 5 gr. de matière normale).

On multiplie par 20 pour ramener le dosage à 100 gr.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE SOUDE BRUTE.

Insoluble	0,74
Carbonate de soude . .	94,95
Hyposulfite de soude . .	1,24
Sulfure de sodium . .	0,02
Chlorure de sodium . .	2,14
Sulfate de soude. . .	0,91
	100,00

§ II. Analyse des poudres.

Réactifs nécessaires, — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Sulfure de carbone.
2. Solutions concentrées :
   1° de chlorure de baryum;
   2° de chromate jaune de potasse.
3. Liqueur titrée d'argent $\frac{N}{10}$. (Voir Partie 1re, Livre I, Chap. I, § II, page 22.)

CORPS A DOSER.

I. Humidité.
II. Salpêtre (nitrate de potasse).
III. Soufre.
IV. Charbon.
V. Chlorate de potasse.
VI. Sulfate de potasse.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'humidité.

1° On pèse 10 gr. de poudre à essayer dans une petite capsule tarée;

2° On place cette capsule pendant quelques jours sous une cloche de verre, près d'un récipient rempli de chlorure de calcium sec;

3° Après cessation de perte de poids on pèse une dernière fois. La différence du poids de la matière (déduction faite de la tare) avec la matière normale (10 gr.), multipliée par 10, fournit l'humidité pour 100 gr. de poudre.

II. Dosage du salpêtre.

1° Peser 5 gr. de poudre. Les placer sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre);

2° Laver avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissout;

3° Recueillir le liquide, et faire à froid un volume total de 200 c. c.;

4° Le double filtre est alors porté à l'étuve et desséché à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° Le poids trouvé, retranché de 5 gr., indique le salpêtre contenu dans cette prise d'essai, si toutefois la poudre ne renferme pas de chlorate ou de sulfate de potasse.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Si les substances indiquées existaient dans la composition, on les trouverait dans la solution, qu'on a soin de recueillir. — On verra plus bas comment, au cas échéant, on peut déterminer les diverses proportions de ces substances, et corriger le dosage du salpêtre.

III. Dosage du soufre.

1° Le double filtre desséché est replacé sur un entonnoir;

2° On arrose avec du sulfure de carbone la matière inso-

luble restée sur le filtre. Ordinairement, trois ou quatre lavages à l'aide de 10 ou 15 c. c. chaque fois, suffisent à l'épuisement;

3° On reporte encore le double filtre à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids;

4° La différence trouvée entre cette pesée et la précédente (Dosage II, n° 5) indique la proportion de soufre.

On ramène encore à 100 gr. de poudre en multipliant par 20.

IV. Dosage du charbon.

1° Le filtre intérieur et son contenu sont placés dans une capsule de platine tarée;

2° On calcine la matière au rouge blanc, on laisse refroidir, on repèse;

3° La différence avec le poids primitif (déduction faite de la capsule) indique la quantité de charbon contenu dans les 5 gr. de poudre essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

V. Dosage du chlorate de potasse.

1° On prélève 100 c. c. de liquide provenant du traitement des 5 gr. de poudre (Dosage II, nos 1 et 3, page 81.);

2° On les évapore à siccité au bain de sable, dans une capsule de platine tarée, en évitant avec soin les projections et les pertes;

3° On calcine fortement le résidu sec dans le moufle chauffé au rouge-blanc, afin de transformer le chlorate en chlorure;

4° On reprend par l'eau, après refroidissement. — On ajoute à la solution ainsi obtenue quelques gouttes de chromate jaune neutre, pour teinter le liquide;

5° A l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent, afin d'amener la teinte du liquide jaune à la couleur rouge sang permanente;

6° Le volume de liquide employé, multiplié par 0,012257, fournit le poids de chlorate de potasse sec con-

tenu dans les 100 c. c. de liquide prélevé (soit 2 gr. 5 de matière normale).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 40.

Nota. Si l'on a déjà calculé le salpêtre pour cent de poudre (Dosage II, nº 5), il faut en retrancher le poids du chlorate de potasse dosé.

VI. Dosage du sulfate de potasse.

1º Les 100 c. c. restants du lavage de 5 gr. de matière sont additionnés d'acide chlorhydrique et portés à l'ébullition;

2º On y ajoute alors un léger excès de solution concentrée de chlorure de baryum;

3º On porte à l'ébullition, et l'on filtre;

4º La matière est lavée sur le filtre, à l'aide d'eau bouillante;

5º On calcine dans une capsule de platine tarée, le filtre bien égoutté.

Le poids de sulfate trouvé est multiplié par 0,747. Ce résultat fournit le sulfate de potasse des 100 c. c. de liquide essayés.

On ramène à 100 gr. de poudre en multipliant par 40.

§ VII. Analyse des cendres.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent (Voir Partie 1re, Chap. I, Livre I, § II, page 22).

2. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Livre I de la 1re Partie, Chap. II, § III, page 42).

3. Carbonate de soude et carbonate de potasse secs et purs.

4. Carbonate de chaux pur, précipité, en poudre.

5. Formiate de soude cristallisé, pur.

6. Solutions concentrées :

1° d'oxalate d'ammoniaque pur;
2° de chlorure de magnésium pur;
3° de chlorure de baryum;
4° de phosphate de soude;
5° d'acide citrique;
6° de carbonate d'ammoniaque pur;
7° de chlorure de platine pur.

7. Eau de baryte concentrée.

8. Ammoniaque pure. — Acide chlorhydrique pur. Acide azotique pur, fumant.

9. Alcool — éthéré pour lavages, préparé en mélangeant ensemble :

Alcool à 90° . .	175 c. c.
Éther à 62°. . .	35 c. c.
Eau distillée . .	30 c. c.

CORPS A DOSER.

I. Humidité.
II. Matières organiques et charbon.
III. Silice.
IV. Fer (oxyde de) et alumine (1).
V. Chaux.
VI. Magnésie.
VII. Potasse.
VIII. Soude.
IX. Acide carbonique.
X. Chlore.
XI. Acide sulfurique.
XII. Acide phosphorique.

(1) Il y a peu d'auteurs qui admettent l'existence de l'alumine dans les cendres végétales : mais cette marche analytique pouvant s'appliquer également à l'analyse des cendres provenant de diverses incinérations d'autre nature, nous n'avons pas voulu négliger la recherche méthodique de l'alumine.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'humidité.

1° Peser 10 gr. de matière dans une capsule tarée;

2° Abandonner à l'étuve jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La différence constatée par une dernière pesée, multipliée par 10, indique l'humidité renfermée dans 10 gr. de substance normale.

NOTA. On conserve la substance pesée pour les dosages suivants.

II. Dosage des matières organiques et du charbon.

1° La matière pesée, qui a servi au dosage de l'eau (Dosage I, n° 3), est transvasée dans une petite capsule de platine tarée, et calcinée au rouge sombre, de façon à griller les matières organiques et le charbon, sans cependant décomposer les carbonates;

2° Après calcination et refroidissement de la capsule, on pèse à nouveau. La différence représentant la perte à la calcination, abstraction faite du poids de la capsule, indique, pour les 10 gr. de matière initiale, la quantité de matières organiques et de charbon existant encore dans la cendre analysée.

On rapporte le dosage à 100 gr. en multipliant par 10.

III. Dosage de la silice.

1° On pèse 4 grammes de matière normale avec une grande précision;

2° On les mélange intimement, dans un creuset de platine, de la contenance de 30 à 35 centimètres cubes, avec environ 20 grammes d'un mélange à parties égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude purs et secs;

3° On porte le creuset, muni de son couvercle, dans

la flamme d'un chalumeau (fig. 11 et 12) aérhydrique, soit dans la flamme d'un bec de Berzélius;

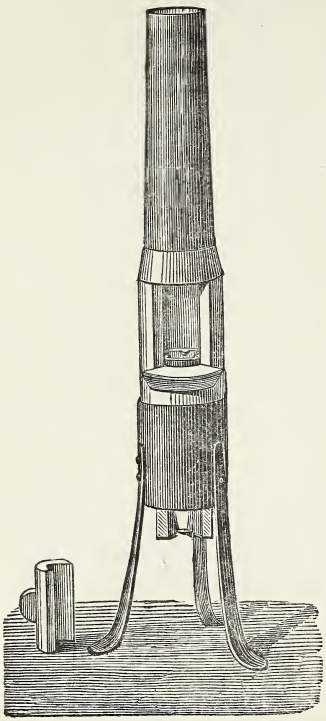


Fig 11.

4° Après quelques minutes de fusion tranquille, on retire du feu : et sans attendre le complet refroidissement, on plonge *avec précaution et peu à peu*, le fond du creuset dans de l'eau distillée (100 c. c. environ) contenue dans une grande capsule de porcelaine à fond rond, d'un diamètre de 20 centimètres;

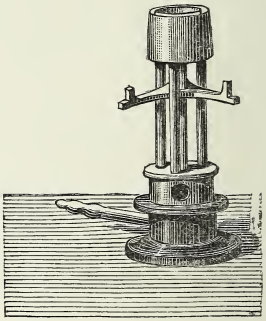


Fig. 12.

5° On laisse peu à peu le creuset glisser dans l'eau. — On ajoute encore 100 centimètres cubes d'eau distillée;

6° On fait chauffer légèrement ; puis, peu à peu, on ajoute environ 20 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur;

7° Lorsque toute la matière est dissoute, on retire le creuset et son couvercle : on lave à l'eau distillée et l'on

évapore lentement le liquide contenu dans la capsule de porcelaine;

8° Lorsque la matière est totalement desséchée, on donne un léger coup de feu pendant 15 minutes, afin de calciner la silice, et de l'insolubiliser;

9° On laisse alors refroidir. Puis on reprend par l'eau bouillante, additionnée d'un cinquième d'acide chlorhydrique pur : enfin on filtre;

10° La silice, après filtration, est lavée à l'eau bouillante, afin de la débarasser du chlorure de sodium formé;

11° On laisse égoutter le filtre, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée;

12° On pèse après refroidissement; abstraction faite de la tare de la capsule, on connait le poids réel de silice pour les 4 gr. de cendres employés.

On ramène à 100 gr. de matière, en multipliant par 25.

IV. Dosage du fer et de l'alumine.

1° Le liquide filtré, après séparation de la silice, est additionné d'ammoniaque pure en excès;

2° Le précipité contient tout le fer et l'alumine. On filtre, et on lave à l'eau bouillante;

3° On calcine la matière gélatineuse, sans la peser;

4° On reprend la matière calcinée sur un tout petit filtre, et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide de lavage, prise à la douille de l'entonnoir, ne produise plus de louche dans une solution étendue d'azotate d'argent;

5° On calcine dans une capsule de platine tarée;

6° Le poids trouvé est celui du fer et de l'alumine ensemble;

7° On introduit cette matière dans un petit ballon de verre, avec un excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir;

8° La solution étant complète, on décolore avec la liqueur de protochlorure d'étain contenue dans une burette graduée;

9° On note le volume de liqueur employé;

10° On mesure dans un petit ballon 10 c. c. de liqueur de sulfate de cuivre;

11° On y ajoute 25 à 30 c. c. d'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir;

12° On décolore à l'ébullition à l'aide du protochlorure d'étain.

Faisant A le volume trouvé dans cette dernière opération, et B le volume de protochlorure employé pour décolorer le fer, on aura, en résolvant l'équation suivante, le peroxyde de fer représenté par x :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \; : \; x = \frac{0,126 \times B}{A}.$$

13° On retranche le peroxyde de fer trouvé du poids total du fer et alumine.

14° La différence fournit l'alumine;

15° Enfin, on ramène à 100 chacun des deux dosages, en multipliant respectivement les chiffres trouvés par 25.

V. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après la précipitation par l'ammoniaque, est porté à l'ébullition;

2° On y ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque, et l'on fait bouillir afin de rassembler le précipité. Un grand excès d'oxalate est nécessaire, s'il y a de la magnésie dans la matière d'essai;

3° On filtre, et on lave à l'eau bouillante;

4° On calcine, dans une capsule tarée, au rouge-cerise, sans dépasser cette température, afin de ne pas décomposer le carbonate;

5° On pèse la matière dont le poids, multiplié par 0,56, indique la chaux contenue dans 4 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100, en multipliant par 25.

VI. Dosage de la magnésie.

1° Le liquide filtré, aprés la précipitation de la chaux, est réduit, si besoin est, par l'évaporation;

2° On y ajoute un peu d'une solution concentrée d'acide citrique : puis du phosphate de soude en léger excès;

3° On rend la liqueur franchement ammoniacale;

4° On agite fortement la liqueur pendant assez longtemps, et on laisse en repos pendant 24 heures;

5° On filtre le liquide qui, pendant l'intervalle, a laissé déposer le précipité ammoniaco-magnésien;

6° On lave à l'aide d'eau ammoniacale au dixième;

7° On laisse égoutter le filtre, que l'on calcine dans une capsule de platine tarée. Le filtre se calcinant assez difficilement, on ajoute (après avoir laissé refroidir) quelques gouttes d'acide azotique fumant : on calcine une seconde fois et l'on pèse;

8° Le poids trouvé de phosphate ammoniaco-magnésien est multiplié par 0,36 : on connaît ainsi, pour 4 gr. de matière (prise d'essai), la magnésie contenue dans la cendre;

9° On ramène le dosage à 100 gr. en multipliant par 25.

VII. Dosage de la potasse et de la soude.

1° On pèse 5 gr. de cendre normale. On les additionne, dans un ballon, de 60 à 70 c. c. d'eau distillée;

2° On abandonne au bain-marie pendant 1 heure et demie (B. M. bouillant);

3° On transvase le tout dans un ballon non jaugé de 200 c. c. de capacité;

4° On ajoute un excès d'eau de baryte pour précipiter les sulfates, les phosphates, l'alumine, etc., etc.;

5° On précipite l'excès de baryte par une solution de carbonate d'ammoniaque en excès : enfin on ajoute de l'ammoniaque pure, et l'on porte le tout à l'ébullition;

6° On transvase le tout dans un ballon jaugé de 250 c.c.;

7° On lave à l'eau distillée. Enfin, on complète, après refroidissement, le volume de 250 c. c. à la température ordinaire ;

8° On agite pour rendre bien homogène, et l'on filtre ;

9° On prélève 200 c. c. de liquide correspondants à 4 gr. de matière normale ;

10° On évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule de platine tarée ;

11° On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique afin d'acidifier, puis on évapore avec précaution ;

12° On porte au moufle chauffé au rouge-sombre, pour calciner le résidu, avec beaucoup de précaution, afin de chasser les sels ammoniacaux sans faire partir le chlorure de potassium qui pourrait partiellement se volatiliser ;

13° On pèse le produit calciné. En déduisant de ce poids la tare de la capsule, on possède le poids de la potasse et de la soude ensemble à l'état de chlorures ;

14° On reprend par un peu d'eau distillée (10 c. c.) ;

15° On ajoute 20 c. c. de solution de chlorure de platine à 5 o/o : on évapore presque à sec, au bain-marie ;

16° On reprend par l'alcool-éthéré ;

17° On filtre le chloroplatinate, et on le lave sur le filtre, au moyen de l'alcool éthéré. Lorsque ce liquide de lavage passe incolore, ou laisse égoutter le filtre. Puis, à l'aide d'un peu d'eau bouillante, on fait dissoudre le chloro-platinate. — La solution est recueillie dans une capsule de porcelaine bien unie, à fond rond ;

18° On ajoute environ 1 gr. de formiate de soude cristallisé ;

19° On porte au bain-marie. Dès que la réduction est complète, on filtre sur un tout petit filtre ;

20° On lave à l'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique ;

21° On calcine dans une capsule tarée ;

22° On pèse. Le poids total, diminué du poids de la tare et des cendres du filtre, représente le platine réduit. Ce

poids du platine est multiplié par 0,478. Le produit représente la potasse pour 4 gr. (prise d'essai).

On ramène finalement à 100 gr. en multipliant par 25.

VIII. Dosage de la soude.

Le poids des deux chlorures de potassium et de sodium trouvé plus haut (Voyez Partie 1ere, ce Chapitre, Dosage VII, nº 13) sert à déterminer la soude.

A cet effet : 1º Le poids de la potasse trouvé pour les 4 gr. de prise d'essai, est multiplié par 1,753. Le produit représente le chlorure de potassium, pour ces 4 grammes;

2º On retranche ce chiffre du nombre trouvé pour l'ensemble des deux chlorures : la différence est égale au chlorure de sodium;

3º Le poids de chlorure de sodium, multiplié par 0,5303, donne la soude pour 4 grammes.

On ramène à 100 gr. de cendres en multipliant par 25.

IX. Dosage de l'acide carbonique.

1º On pèse 2 gr. de cendres normales. On les introduit dans le petit appareil de Frésenius pour doser l'acide carbonique;

2º On opère pour doser ce gaz acide comme il a été indiqué plus haut, lors de l'étude analytique de l'eau (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage II, nº 5, nota, page 26) (1);

3º La différence de poids, avant et après le dégagement, indique l'acide carbonique contenu dans les 2 gr. de cendres prélevés.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

---

(1) Avec cette légère différence que l'acide chlorhydrique est remplacé par de l'acide nitrique pur, afin de ne pas introduire de chlore dans l'essai, et de pouvoir s'en servir pour doser la proportion de ce dernier dans les cendres.

X. Dosage du chlore.

1° La matière contenue dans le petit ballon de l'appareil de Frésénius est transvasée dans un vase de verre cylindrique;

2° On lave le petit ballon, et on réunit les eaux de lavage au liquide principal;

3° On étend d'eau, et on ajoute du carbonate de chaux pur en poudre, de façon à neutraliser l'acidité. Lorsque l'effervescence est terminée, on ajoute encore un très léger excès de réactif;

4° On ajoute au liquide un peu de solution de chromate jaune de potasse;

5° A l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur titrée d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à coloration rouge permanente;

6° Le volume de liqueur titrée employé, multiplié par 0,003546, indique le chlore contenu dans les 2 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 en multipliant par 50.

XI. Dosage de l'acide sulfurique.

1° On pèse 5 gr. de matière normale dans une capsule de platine;

2° On arrose avec de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour humecter la matière;

3° On évapore l'acide, avec précaution, et l'on calcine afin d'insolubiliser la silice libre;

4° On reprend, après refroidissement, par de l'eau acidulée à l'aide de 50 o/o d'acide chlorhydrique : on fait chauffer à 90° ou 95° environ, en agitant pour dissoudre tout ce qui est soluble dans ces conditions;

5° On renverse le tout dans un ballon gradué de 250 c. c. On attend le complet refroidissement, on forme le volume de 250 à froid, et on agite enfin pour rendre homogène;

6° On filtre. On prélève 100 c. c. (équivalents à 2 gr.) dans un petit ballon de verre;

7° On porte à l'ébullition, et on ajoute un excès de chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique;

8° On filtre le sulfate de baryte formé : on le lave à l'eau bouillante;

9° On calcine dans une capsule de platine tarée;

10° Le poids trouvé, déduction faite du poids de la capsule, est multiplié par 0,343. Le produit fait connaître, pour 2 gr., le poids d'acide sulfurique existant.

On ramène à 100 en multipliant par 50.

XII. Dosage de l'acide phosphorique.

1° On prélève encore 100 c. c. de liquide préparé pour le dosage précédent;

2° On y ajoute, dans un vase de verre cylindrique, un assez grand excès de solution d'acide citrique, et 25 à 30 c. c. de solution concentrée de chlorure de magnésium;

3° On y verse de l'ammoniaque jusqu'à réaction franchement alcaline. S'il se produisait un louche, on ajouterait un grand excès d'acide citrique qui le redissoudrait, et l'on recommencerait à alcaliniser fortement par l'ammoniaque;

4° On agite fortement, et on laisse reposer 24 heures;

5° Après ce temps, on filtre, et on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale au dixième;

6° On calcine dans une capsule tarée, en observant les précautions et additions d'acide azotique indiquées pour la calcination du précipité obtenu pour doser la magnésie (Voir ce Chapitre, Dosage VI, page 89.).

On multiplie le poids du précipité par 0,64, ce qui indique, pour 2 gr. l'acide phosphorique.

On ramène à 100 gr. de matière en multipliant par 50.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE CENDRES (par l'auteur).

Cendres de bagasse (1) *de canne à sucre.*

Eau	0,52
Matières organiques et charbon	2,58
Silice	68,72
Fer	2,40
Alumine	10,13
Chaux	6,41
Magnésie	1,38
Potasse	0,39
Soude	0,22
Acide carbonique	0,40
Acide sulfurique	0,25
Acide phosphorique	1,85
Chlore	non dosé
Pertes et divers	5,25
	100,00

§ VIII. Analyse des mélanges pour verreries (2).

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide chlorhydrique pur.

CORPS A DOSER.

I. Sulfate de soude.
II. Carbonate de chaux.
III. Charbon.
IV. Sable.

(1) On appelle bagasse le bois de la canne à sucre après son passage au moulin pour l'extraction du jus sucré.

(2) Nous donnons sous ce titre la méthode d'analyse d'un mélange employé généralement pour le verre à vitre.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du sulfate de soude.

1° Peser 10 gr. du mélange à analyser;

2° Les épuiser à l'eau bouillante. Filtrer sur un double filtre taré (Deux filtres de même poids l'un dans l'autre).

3° Laver à l'eau bouillante pour enlever tout le sel soluble;

4° Faire dessécher à l'étuve, à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

5° Peser une dernière fois exactement. La différence avec 10 gr. (matière initiale) donne le poids de sulfate de soude.

On ramène à 100 gr. de matière en multipliant par 10.

Nota. Il va sans dire que l'on suppose que la composition du mélange est toujours la même *qualitativement*. On s'assure de la présence de l'acide sulfurique en traitant par un léger excès de chlorure de baryum un peu du mélange dissout dans l'acide chlorhydrique et l'eau, puis filtré. Si l'acide sulfurique n'était pas constaté, il faudrait procéder à un essai qualitatif, avant toute opération dosimétrique.

II. Dosage du carbonate de chaux.

1° Le double filtre ainsi que la matière pesée sont replacés sur l'entonnoir;

2° On arrose avec de l'eau contenant 50 o/o d'acide chlorhydrique;

3° Lorsque toute la matière soluble dans cet acide est séparée, on lave à l'eau bouillante;

4° On fait de nouveau dessécher à l'étuve, à 100°—110°, et l'on pèse exactement.

La différence des poids trouvés dans les deux dernières pesées indique le carbonate de chaux contenu dans les 10 gr. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

III. Dosage du charbon.

1° On place le filtre qui contient la matière épuisée par l'eau et par l'acide dans une capsule de platine tarée;

2° Ou calcine au rouge blanc ;

3° On pèse : la différence constatée entre le poids de la matière desséchée du dosage précédent et celui de la matière calcinée (abstraction faite de la tare) indique la proportion de charbon pour 10 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

IV. Dosage du sable.

Le poids du sable, pour les 10 gr., est représenté par le poids de la matière calcinée du dosage précédent, abstraction faite de la tare de la capsule.

On ramène à 100 gr. de substance en multipliant par 10.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE D'UN MÉLANGE DE VERRERIE.

Sulfate de soude . . .	21,20
Carbonate de chaux . .	16,50
Charbon	2,00
Sable	60,30
	100,00

CHAPITRE TROISIÈME.

STRONTIUM.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DE LA CÉLESTINE.

§ I. Analyse de la célestine.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Carbonate de potasse et carbonate de soude purs et secs.

2. Sulfate d'ammoniaque pur, solution saturée à froid.

3. Ammoniaque pure. Acide chlorhydrique pur. Acide sulfurique pur.

4. Solution concentrée de chlorure de baryum.

CORPS A DOSER.

I. Silice.
II. Acide sulfurique.
III. Strontiane.
IV. Chaux.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de la silice.

1° On pèse 5 gr. de l'échantillon bien pulvérisé, passé au tamis de soie n° 70;

2° On les mélange intimement avec 25 gr. d'un mélange à parties égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude secs et purs;

3° On introduit le tout dans un creuset de platine de la capacité de 30 c. c. environ;

4° On chauffe à la fusion sur un bec de Berzélius aérhydrique;

5° Après quelques minutes de fusion, on retire du feu, et sans attendre que le creuset soit refroidi, on le plonge, petit à petit, en commençant par le fond, dans de l'eau distillée (150 c. c. environ) contenue dans une capsule de porcelaine de 20 centimètres de diamètre, à fond rond;

6° On ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on fait chauffer;

7° On détache la matière du creuset, on lave celui-ci, et l'on fait dissoudre le culot à l'aide de la chaleur et de petites additions d'acide chlorhydrique;

8° On évapore à sec, et l'on calcine avec précaution;

9° On reprend par l'eau distillée aiguisée d'un cinquième d'acide chlorhydrique;

10° On filtre le liquide et on lave la silice sur le filtre, à l'aide d'eau bouillante. Le liquide est recueilli dans un ballon de 250 c. c. jaugé;

11° On calcine dans une capsule de platine tarée que l'on pèse après refroidissement. Le poids de silice trouvé,

abstraction faite du poids de la capsule, est multiplié par 20, afin de ramener le dosage à 100 gr. de matière,

II. Dosage de l'acide sulfurique.

1° Le liquide séparé précédemment de la silice est amené, à froid, au volume de 250 c. c. ;

2° Après agitation (pour rendre le tout bien homogène), on prélève 100 c. c. correspondants à 2 gr. de matière ;

3° On ajoute à cette prise d'essai, dans un ballon de verre, d'abord de l'acide chlorhydrique, puis un léger excès de chlorure de baryum ;

4° On porte à l'ébullition et l'on filtre ;

5° On lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage, prise à la douille de l'entonnoir, ne produise plus de louche dans une solution étendue de nitrate d'argent ;

6° On calcine le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée. On pèse après refroidissement.

Abstraction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids de sulfate trouvé par 0,343. Le produit indique l'acide sulfurique contenu dans les deux grammes essayés (soit 100 c. c.).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

III. Dosage de la strontiane.

1° On évapore à sec, avec précaution, dans une capsule de platine, les 150 c. c. de liquide restant, et qui équivalent à 3 gr. de matière normale ;

2° On humecte le résidu avec de l'acide sulfurique pur, et l'on évapore l'excès d'acide ;

3° On ajoute alors un peu d'ammoniaque, puis une solution saturée, à froid, de sulfate d'ammoniaque ;

4° On introduit la capsule de platine et son contenu dans une grande capsule de porcelaine : on ajoute environ 300 c. c. de solution saturée de sulfate d'ammoniaque : on

fait bouillir pendant très longtemps, en remplaçant le liquide évaporé par de l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque;

5° Après une ébullition prolongée, on filtre la liqueur, et l'on recueille le liquide pour doser la chaux;

6° Le précipité de strontiane est lavé avec du sulfate d'ammoniaque en solution concentrée et bouillante, puis finalement, à l'eau pure;

7° On calcine le précipité dans une capsule de platine tarée;

8° On ajoute à la matière calcinée quelques gouttes d'acide sulfurique pour l'humecter : on calcine à nouveau;

9° La matière pesée, déduction faite de la tare, est multipliée par 0,56403. Le produit fournit la strontiane des 3 gr. de matière d'essai.

On ramène le dosage à 100 gr. en divisant le chiffre trouvé par 3, et en multipliant le quotient par 100.

IV. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré est rendu franchement ammoniacal, et additionné d'un excès d'oxalate d'ammoniaque;

2° On porte à l'ébullition et l'on filtre;

3° On lave à l'eau bouillante, et l'on calcine *modérément au rouge sombre* afin de transformer l'oxalate de chaux en carbonate;

4° La matière est alors pesée : et, déduction faite de la tare, on multiplie le chiffre trouvé par 0,56.

Le produit fait connaître la chaux contenue dans 3 gr. de matière. On ramène à 100 gr. en divisant par 3 et multipliant le produit par 100.

CHAPITRE QUATRIEME.

CALCIUM.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DU PLATRE. II. ANALYSE DES CIMENTS CRUS ET CUITS : CALCAIRES, MORTIERS, SABLES ARGILES. III. ANALYSE DES VERRES, KAOLINS ET FELDSPATHS.

§ I. Analyse du plâtre.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Acide chlorhydrique pur.
2° Solution concentrée de chlorure de baryum.

CORPS A DOSER.

I. Eau de combinaison.
II. Sulfate de chaux.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau de combinaison.

1° On pèse 10 gr. de matière dans une capsule de platine tarée ;

2° On calcine, dans un fourneau à moufle, au rouge blanc ;

3° On pèse la matière calcinée.

Déduction faite de la tare, la perte de poids représente l'eau combinée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage du sulfate de chaux.

1° On pèse 1 gr. de matière, que l'on introduit dans un petit ballon de verre avec environ 80 c. c. d'acide chlorhydrique;

2° On fait bouillir pour opérer la dissolution, qui doit s'effectuer complètement ou du moins ne laisser qu'un très faible résidu;

3° On laisse refroidir et l'on ajoute un peu d'eau;

4° On filtre, et on lave si besoin est. — Le liquide filtré est additionné d'un léger excès de chlorure de baryum;

5° On porte à l'ébullition, on filtre, et on lave à l'eau bouillante;

6° On calcine le sulfate dans une capsule de platine tarée : on pèse après refroidissement;

7° Le poids trouvé, diminué de la tare de la capsule, est multiplié par 0,5837.

Le produit fournit le sulfate de chaux pour 1 gr. (prise d'essai.).

On multiplie par 100.

§ II. Analyse des ciments : calcaires, mortiers, sables, argiles.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemples.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38.).

2. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.).

3. Solutions concentrées :

1° de chlorure de baryum;

2° d'oxalate d'ammoniaque;

3° de phosphate de soude;
4° d'acide citrique;
5° de sucre blanc raffiné.

4. Teinture de tournesol sensible (Voyez Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § II, p. 37.).

5. Carbonate de potasse et carbonate de soude purs et secs.

6. Azotate de potassium pur. Chlorure de potassium pur.

7. Ammoniaque pure. Acide chlorhydrique pur. Acide azotique pur et fumant.

CORPS A DOSER (Dans les ciments crus.).

I. Eau et humidité des galeries.
II. Eau combinée : matières organiques.
III. Silice.
IV. Fer et alumine.
V. Chaux totale.
VI. Magnésie.
VII. Chaux libre.
VIII. Acide carbonique.
IX. Acide sulfurique préexistant.
X. Soufre.
XI. Essai d'hydraulicité.

Nota. Dans les ciments cuits, on n'a plus à s'occuper des déterminations I, II, VIII et X, la cuisson ayant éliminé ces corps. La même marche analytique est applicable.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau, et humidité des galeries.

1° On pèse, dans une capsule de platine tarée, 4 gr. de matière pulvérisée et passée au tamis de soie;

2° On porte à l'étuve, à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La perte constatée par une dernière pesée rigoureuse, multipliée par 25, donne, pour 100 gr., l'humidité des galeries.

II. Dosage de l'eau combinée, et matières organiques.

1° La capsule de platine tarée, contenant les 4 gr. de matière normale, et que l'on a pesée, est portée telle quelle dans le moufle du laboratoire;

2° On calcine modérément, à la température du rouge sombre, de façon à ne pas chasser l'acide carbonique;

3° On laisse refroidir, et l'on pèse.

La nouvelle perte de poids constatée indique ce que les 4 gr. de matière initiale contenaient d'eau de combinaison de matières organiques, et aussi de soufre (non contenu à l'état d'acide sulfurique).

On déduit la proportion de ce dernier corps lorsqu'il est dosé, pour 4 gr. de matière : le chiffre ainsi corrigé est ramené à 100 gr. de ciment normal, en multipliant par 25.

III. Dosage de la silice.

1° Peser quatre grammes de la matière bien pulvérisée, passée au tamis fin;

2° Mélanger avec 10 gr. de carbonate de potasse pur et sec, et autant de carbonate de soude;

3° Introduire le tout dans un creuset de platine, de la contenance de 30 à 35 c. c., muni de son couvercle;

4° Faire fondre sur un bec de Berzélius, et maintenir en fusion pendant quelques minutes;

5° Retirer du feu et, sans laisser refroidir, plonger avec précaution et peu à peu le fond du creuset dans 150 à 200 c. c. d'eau distillée que l'on a au préalable introduits dans une capsule de porcelaine à fond rond, de 20 centimètres de diamètre;

6° On porte à la température de 80° à 90° : puis on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique;

7° On détache la matière du creuset, on lave, et l'on fait dissoudre la totalité de la substance;

8° On évapore à sec, et l'on calcine fortement pour insolubiliser la silice;

9° On reprend par de l'eau acidulée à l'aide d'acide chlorhydrique, et l'on filtre;

10° On lave à l'eau bouillante. Le liquide est conservé pour les dosages ultérieurs;

11° On calcine le filtre lavé et égoutté dans une capsule de platine tarée;

12° On pèse après refroidissement.

Déduction faite de la tare de la capsule, on possède le poids de silice correspondant à 4 gr. de matière normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

IV. Dosage du fer et de l'alumine.

1° On additionne le liquide filtré, dont on a séparé la silice, d'un excès d'ammoniaque qui précipite le fer et l'alumine;

2° On filtre et on lave à l'eau bouillante. — Le liquide filtré et les eaux de lavage sont mis en réserve pour le dosage suivant;

3° Le précipité, bien lavé, est calciné dans une capsule de platine;

4° On le reprend, sur un tout petit filtre, par de l'eau bouillante (car le 1er lavage, avant la calcination, est insuffisant), jusqu'à ce que quelques gouttes d'eau de lavage, prises à la douille de l'entonnoir, ne précipitent plus une dissolution étendue d'azotate d'argent;

5° On calcine dans une capsule de platine tarée : on pèse.

Le poids trouvé, déduction faite de la tare, indique l'oxyde de fer et l'oxyde d'aluminium contenus ensemble dans les 4 gr. de matière essayée.

On note ce poids total.

6° On fait dissoudre la matière pesée dans un petit ballon de verre, à l'aide d'acide chlorhydrique. On ajoute, à l'ébullition, un peu de chlorate de potasse en dissolution *saturée :* on chasse le chlore par une ébullition très prolongée;

7° On décolore avec de la liqueur de protochlorure

d'étain contenue dans une burette graduée. — On note le volume de la liqueur titrée employée;

8° On fait bouillir dans un petit ballon de verre 10 c. c. bien mesurés de liqueur de sulfate de cuivre, additionnés d'un excès d'acide chlorhydrique pur;

9° On décolore avec la liqueur de protochlorure d'étain : enfin, on calcule l'oxyde de fer contenu dans les 4 gr. (prise d'essai) par la résolution de l'équation suivante, dans laquelle A représente le protochlorure employé pour décolorer la solution de cuivre, et B le volume de la même liqueur employé pour titrer la solution de fer :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \text{ soit } x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

10° Enfin, on retranche du chiffre total, fer (oxyde de) et alumine (n° 5), le chiffre x de peroxyde de fer : la différence donne l'alumine.

On multiplie respectivement les deux chiffres par 25, afin de connaître pour 100 gr. la teneur en alumine et en peroxyde de fer.

V. Dosage de la chaux totale.

1° Le liquide filtré après séparation de l'alumine et du fer (Dosage IV n° 2) est additionné d'un excès d'oxalate d'ammoniaque et porté à l'ébullition;

2° On filtre et on lave à l'eau bouillante ;

3° On calcine le filtre, bien égoutté, dans une capsule de platine tarée, en ayant soin de ne pas atteindre une température supérieure au rouge sombre, afin de ne pas décomposer le carbonate de chaux. On pèse après complet refroidissement;

4° On déduit la tare; la différence est multipliée par 0,56, et le produit fournit la chaux qui correspond à 4 gr. de la matière normale;

5° On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

VI. Dosage de la magnésie.

1° Le liquide filtré après séparation de la chaux (Dosage V, n° 2) est additionné d'un grand excès d'acide citrique. Si le volume du liquide était trop considérable, il faudrait réduire par évaporation;

2° On ajoute un excès de phosphate de soude, puis de l'ammoniaque. Le liquide doit rester limpide, sans quoi on ajouterait encore de l'acide citrique et finalement de l'ammoniaque, pour alcaliniser bien franchement;

3° Alors on agite fortement et longuement, puis on laisse en repos pendant 24 heures;

4° On filtre et on lave le précipité à l'eau ammoniacale au dixième (eau 9 parties, ammoniaque pure, 1 partie, le tout en volume);

5° On calcine dans une capsule de platine tarée;

6° On ajoute aux cendres charbonneuses quelques gouttes d'acide azotique fumant, et cela à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les cendres soient tout à fait blanches;

7° On pèse après complet refroidissement

On déduit la tare de la capsule, et le poids de la matière calcinée est multiplié par 0,36. Le produit représente la magnésie de 4 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

VII. Dosage de la chaux libre.

1° On introduit dans un ballon jaugé de 250 c. c. 100 c. c. de solution saturée de sucre raffiné;

2° On pèse d'autre part 5 gr. de matière normale, qu'on délaye dans un mortier avec de l'eau distillée;

3° On introduit ce mélange, *sans en perdre*, dans le ballon gradué qui contient le liquide sucré, en agitant pour rendre le tout homogène, et surtout pour empêcher la matière de se prendre en masse;

4° On ajoute les eaux de lavage du mortier à la masse totale;

5° On laisse en contact pendant deux heures, en agitant souvent;

6° On complète le volume à l'aide d'eau distillée froide. On agite pour rendre bien homogène;

7° On filtre et l'on mesure 200 c. c. de liquide filtré, correspondants à 4 gr. de matière normale;

8° On y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, puis on y verse, à l'aide d'une burette graduée, de l'acide oxalique titré normal, ou mieux normal décime;

9° Le volume de liqueur normale employé, multiplié par 0,028 ou bien, si l'on a employé une liqueur $\frac{N}{10}$, par 0,0028, fournit la chaux libre pour les 4 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

Le poids de la chaux libre trouvé, retranché de la chaux totale, donne par différence le poids de chaux combinée.

Nota. Dans un bon ciment cuit, la chaux libre doit être en très faible quantité.

VIII. Dosage de l'acide carbonique.

1° On pèse 2 gr. de matière normale. On les introduit dans le petit appareil de Frésenius (Voyez Partie 1ere, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage II, n° 5, note, p. 26);

2° On opère comme il a été indiqué à cet endroit pour le montage de l'appareil, avec cette différence que l'acide employé à cet usage doit être de l'acide azotique. — On note le poids;

3° On enlève le bouchon de la fiole contenant les substances desséchantes, puis peu à peu celui de la fiole à acide;

4° Après dégagement complet du gaz carbonique, on aspire pour remplacer par de l'air les gaz contenus dans l'appareil;

5° On pèse à nouveau. — La différence des poids avant et après dégagement indique l'acide carbonique contenu dans les 2 gr.

On ramène le résultat à 100, en multipliant par 50.

IX. Dosage de l'acide sulfurique préexistant.

1° On pèse 4 gr. de matière normale dans une capsule de platine : on les humecte d'acide chlorhydrique;

2° On calcine assez fortement. On laisse refroidir, et l'on reprend par de l'acide chlorhydrique étendu, à chaud;

3° On filtre. On lave le filtre. Le liquide filtré est additionné d'un excès de chlorure de baryum, et porté à l'ébullition ;

4° On filtre : on lave à l'eau bouillante;

5° On calcine dans une capsule de platine tarée;

6° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids de la matière calcinée est multiplié par 0,343. Le produit indique la quantité d'acide préexistant dans 4 gr. de substance normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

X. Dosage du soufre.

1° On pèse 4 gr. de ciment pulvérisé et finement tamisé;

2° On y ajoute 50 à 55 grammes d'un mélange formé d'un tiers de chlorure de potassium pur et de deux tiers de nitrate de potasse également pur ;

3° On introduit le tout dans une capsule de platine, et l'on porte au moufle;

4° La matière est portée à la fusion : on la maintient dans cet état pendant quelques minutes;

5° On retire du feu, et on laisse refroidir;

6° On reprend par de l'eau acidulée avec 1/5 d'acide chlorhydrique, en faisant chauffer pour faire dissoudre;

7° On filtre, et on lave à l'eau bouillante;

8° On précipite par le chlorure de baryum en excès : on porte à l'ébullition et l'on filtre;

9° On lave à l'eau bouillante, on égoutte le filtre, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée;

10° Déduction faite de la tare, le poids de la matière pesée et multiplié par 0,137. Le produit représente le soufre total contenu dans 4 gr. de matière;

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

11° On multiplie alors par 0,137 le poids de sulfate de baryte trouvé dans l'opération précédente (Dosage IX, n° 6, poids de la matière calcinée).

Le nouveau produit indique le soufre contenu dans cet acide préexistant, pour 4 gr. de matière. On le multiplie par 25, ce qui fournit le soufre contenu dans l'acide préexistant, pour 100 gr. de substance.

Ce dernier résultat, retranché du soufre total pour 100, indique le soufre non combiné à l'oxygène, mais libre ou existant à l'état de sulfure.

XI. Essai d'hydraulicité.

1° Après avoir éteint la chaux (1) à essayer à l'aide de la plus petite quantité d'eau possible, on la pétrit de manière à lui donner la consistance d'une pâte forte;

2° Quand la vapeur développée par l'extinction s'est entièrement dissipée, on forme avec cette pâte une boule d'environ 5 centimètres de diamètre, que l'on jette dans une éprouvette à pied et que l'on tasse, en frappant le fond de cette éprouvette dans la main, jusqu'à ce que la surface supérieure de la pâte soit devenue sensiblement plane;

3° On recouvre alors d'une quantité d'eau pure, s'élevant au tiers environ de la profondeur du verre;

4° Si la chaux (ou le ciment) est hydraulique, elle fera prise au plus tard 8 à 10 jours après immersion, et devra être assez dure pour supporter sans dépression sensible une aiguille limée carrément, chargée d'un poids de 0 kilog. 300 par millimètre carré;

5° Si la chaux est éminemment hydraulique, la prise a lieu du 2e au 10e jour.

On voit que l'hydraulicité est en raison inverse du temps nécessité pour faire prise. Mais il faut bien noter que ce temps dépend en partie de la quantité d'eau ajoutée à la pâte : aussi est-il nécessaire de toujours ajouter la même proportion, surtout dans les expériences comparatives.

(1) Ou le ciment : généralement la substance hydraulique à étudier.

EXEMPLES D'ANALYSES DE CIMENTS CRUS ET CUITS (par l'auteur).

	Ciment crû	*Ciment cuit.*
Eau et humidité de galeries	4,52	»
Eau combinée et matières organiques	10,51	»
Soufre	2,73	»
Acide sulfurique préexistant	0,50	6,62
Silice	30,10	43,77
Alumine	14,78	22,32
Fer (peroxyde de)	4,80	7,10
Chaux	14,95	16,73
Magnésie	traces	traces
Acide carbonique	12,90	0,46
Pertes, etc.	4,21	3,00
	100,00	100,00

Les analyses de calcaires, mortiers, sables, argiles, se font d'une façon absolument identique aux analyses de ciment.

Nous nous bornerons donc à indiquer les corps à doser dans chacune de ces analyses, afin de ne pas nous répéter inutilement.

CORPS A DOSER.

Dans les calcaires.	*Mortiers.*	*Sables.*	*Argiles.*
Silice	dito	dito	dito
Oxyde de fer	dito	dito	dito
Alumine	dito	dito	dito
Chaux	dito	dito	dito
Magnésie	dito	»	»
Acide carbonique	dito	»	»
Acide sulfurique	dito	»	»

NOTA. L'hydraulicité des mortiers hydrauliques doit toujours être déterminée.

§ III. Analyse des verres, kaolins et feldspaths.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. Tableau résumant la composition des principales espèces de verre.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de protochlorure d'etain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1ere, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.).

2. Acide fluorhydrique pur (1). Acide sulfurique pur. Acide azotique pur.

3. Ammoniaque pure.

4. Solutions concentrées :

1° d'eau de baryte ;
2° de carbonate d'ammoniaque ;
3° de phosphate de soude ;
4° d'oxalate d'ammoniaque ;
5° d'acide citrique pur.

5. Carbonate de potasse et carbonate de soude purs et secs. — Formiate de soude cristallisé.

6. Solution à 5 o/o de bichlorure de platine.

7. Mélange éthéro alcoolique (V. Partie 1ere, Livre 2e, Chap. II, § VIII, page 84.).

Préparation des échantillons.

Les échantillons de verres, de feldspaths ou de kaolins sont pulvérisés finement dans un mortier de fer. On les passe au tamis de soie le plus fin possible. On les dessèche ensuite à l'étuve à 120° centigrades afin d'opérer l'analyse sur des matières exemptes de toute humidité. On y promène un fort aimant, pour enlever les traces de fer qui pourraient provenir du mortier dans lequel on a pilé la matière.

Ces précautions prises, on peut procéder à l'analyse.

CORPS A DOSER.

	Dans les verres.		*Dans les kaolins et feldspaths.*
I.	Potasse.	I.	Potasse.
II.	Soude.	II.	Soude.
III.	Silice.	III.	Silice.
IV.	Oxyde de plomb.		»
V.	Oxyde de fer et alumine.	IV.	Oxyde de fer et alumine.
VI.	Chaux.	V.	Chaux.
	»	VI.	Magnésie.

(1) On ne saurait trop recommander d'employer de grandes précautions dans les manipulations lorsque l'on emploie cet acide :

Tous les verres, indistinctement, ne contiennent pas essentiellement toutes les substances sus-indiquées : la marche suivante permettrait cependant de les retrouver toutes, au cas échéant.

Cette marche est principalement applicable aux analyses de verre : on indiquera ensuite les modifications à apporter dans le cas d'un kaolin ou d'un feldspath.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de la potasse.

1° On pèse 5 gr. de verre (échantillon préparé comme il a été dit plus haut);

2° On en fait une bouillie avec de l'eau distillée, dans une petite capsule de platine;

3° On ajoute de l'acide fluorhydrique en assez grande quantité, et l'on chauffe légèrement, sur une plaque de tôle ou de terre cuite, sans faire bouillir, jusqu'à ce que l'attaque soit complète et que l'on ne sente plus de matière gratter sous la spatule de platine (1);

4° On laisse refroidir complètement;

5° On ajoute alors 4 c. c. d'acide sulfurique pur, étendu de 5 à 6 c. c. d'eau distillée. On opère le mélange lentement, et avec beaucoup de précaution;

6° On évapore alors à sec, mais avec lenteur, de façon à ce que le liquide n'entre pas en ébullition;

7° Le liquide étant évaporé, on porte la capsule au moufle, et l'on chauffe au rouge-cerise jusqu'à complète disparition de toute vapeur;

---

ses vapeurs sont très délétères, et si on en laisse tomber sur la peau, il produit des ulcères très difficiles à guérir et très dangereux. S'il arrivait que cet accident se produisit, l'acétate neutre d'ammoniaque est l'unique moyen curatif à employer.

(1) Cette opération doit s'effectuer, autant que possible, sous une hotte platrée, à bon tirage afin d'éviter que les vapeurs acides ne gênent l'opérateur. Ces vapeurs sont très dangereuses à respirer, si l'on n'y prend pas garde.

8° On verse sur la matière complètement refroidie de l'acide sulfurique pur et concentré (2 ou 3 c. c.). On laisse en contact pendant 12 heures;

9° On ajoute alors peu à peu de l'eau froide (10 c. c.), puis de l'eau bouillante;

10° Lorsque tout ce qui est soluble est dissout, on ajoute de l'eau de baryte, tant que ce réactif produit un précipité;

11° On précipite l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque additionné d'un peu d'ammoniaque pure;

12° On filtre le tout et on lave à l'eau bouillante;

13° On évapore à sec dans une capsule de platine tarée, d'abord au bain de sable, puis, pour terminer, au bain-marie, en ayant soin d'éviter une chauffe trop brusque, qui occasionnerait des pertes, par projection du liquide;

14° On humecte le résidu d'acide sulfurique pur, et l'on calcine fortement;

15° On pèse après refroidissement. Déduction faite du poids de la capsule, on connait, en sulfates, ce que contiennent 5 gr. de matière normale, en fait de potasse et de soude;

16° On ajoute alors 20 c. c. de solution à 5 o/o de bichlorure de platine. On fait le mélange au bain-marie, à une douce température, et l'on évapore enfin la presque totalité du liquide;

17° On reprend par le mélange éthéro-alcoolique après refroidissement;

18° On filtre : on lave avec ce même mélange éthéro-alcoolique, jusqu'à ce que le liquide filtré soit absolument incolore;

19° On dissout alors le précipité jaune, sur le filtre, à l'aide d'eau distillée bouillante et l'on reçoit le liquide qui filtre dans une capsule de porcelaine à fond rond, émaillée, exempte de rugosités;

20° On ajoute au liquide environ 0 gr. 500 de formiate de soude cristallisé;

21° On fait chauffer au bain-marie : bientôt le liquide

se décolore, et il se précipite une poudre noire de platine réduit ;

22° On filtre. On lave à l'eau bouillante acidulée à l'aide d'un peu d'acide chlorhydrique ;

23° On calcine dans une capsule de platine tarée.

Déduction faite de la tare, le poids de matière pesée, multiplié par 0,477, indique la potasse contenue dans les 5 gr. de matière à essayer.

On multiplie par 20 pour ramener à 100 gr. de matière.

II. Dosage de la soude.

Le poids des deux sulfates de potasse et de soude, trouvé au n° 15 de la précédente expérience, sert à déterminer la soude.

A cet effet :

1° Le poids de potasse trouvé pour les 5 gr. de matière est multiplié par 1,849.

Le produit représente, pour ces 5 gr., le sulfate de potasse correspondant;

2° On retranche ce chiffre du nombre qui représente l'ensemble des deux sulfates. La différence fournit le sulfate de soude excédant;

3° Le poids du sulfate de soude, multiplié par 0,4366, donne le poids de soude caustique correspondant pour 5 gr.

On rapporte à 100 gr. de substance en multipliant par 20.

III. Dosage de la silice.

1° On pèse 4 gr. de verre (échantillon préparé comme il a été dit plus haut);

2° On les mélange intimement dans un creuset de platine de 30 à 35 c. c. de capacité, avec 20 ou 25 gr. de carbonate de potasse et de soude (parties égales) purs et secs;

3° On fond sur un bec de Berzélius activé par une soufflerie convenable ;

4° On plonge le fond du creuset encore chaud, petit à petit, dans 150 ou 200 c. c. d'eau distillée, contenue dans une capsule de porcelaine de 20 centim. de diamètre, à fond rond;

5° On fait chauffer, pour dissoudre la matière, et l'on aide à la dissolution au moyen d'additions répétées de petites quantités d'acide chlorhydrique ;

6° On lave le creuset à l'eau distillée, et l'on évapore au bain de sable la totalité du liquide, jusqu'à entière siccité;

7° On porte sur un fourneau à gaz, et l'on calcine légèrement pour insolubiliser la silice. On laisse refroidir ;

8° On ajoute alors de l'eau additionnée d'un cinquième d'acide azotique et l'on fait chauffer, pour opérer la dissolution ;

9° On filtre le liquide chaud. On le recueille pour les dosages suivants ;

10° On lave la silice, par décantation, avec de l'eau bouillante et de l'acide azotique ;

11° On calcine dans une capsule de platine tarée ;

12° Déduction faite de la tare, on connait la silice contenue dans 4 gr. de substance essayée.

On ramène à 100 gr. en multiplant par 25.

IV. Dosage de l'oxyde de plomb. (Pb O).

1° Le liquide filtré après séparation de la silice est étendu de beaucoup d'eau distillée, et soumis à l'action d'un courant de gaz hydrogène sulfuré ;

2° Le précipité est filtré, et lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique ;

3° Le liquide filtré sert aux dosages ultérieurs. Quant au précipité, on le calcine dans une capsule de *porcelaine* tarée, après l'avoir arrosé avec de l'acide azotique fumant ;

4° Les cendres obtenues sont humectées avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur, afin de transformer en sulfate la totalité du plomb ;

5° On calcine encore un peu, afin d'enlever l'excès d'acide, puis enfin l'on pèse.

Le sulfate de plomb trouvé, déduction faite de la tare de

la capsule, est multiplié par 0,7359. Le produit représente l'oxyde de plomb Pb O, contenu dans 4 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

V. Dosage de l'oxyde de fer et alumine.

1° Le liquide filtré, après séparation du plomb (s'il y en a), est porté à l'ébullition, de façon à chasser la totalité de l'hydrogène sulfuré ;

2° On verse dans la liqueur un excès d'ammoniaque qui précipite le fer et l'alumine ;

3° On sépare par filtration, et l'on dose le fer et l'alumine de la même façon que dans les ciments (Voyez § précédent, Dosage IV).

VI. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation et dosage du fer et de l'alumine, est additionné d'un excès d'oxalate d'ammoniaque et porté à l'ébullition ;

2° On filtre le dépôt formé, on lave à l'eau bouillante ;

3° On calcine dans une capsule de platine tarée, en ayant soin de ne pas décomposer le carbonate formé, par une température supérieure au rouge sombre ;

4° On pèse la capsule qui contient la matière. On déduit la tare, et l'on multiplie par 0,56. Le produit indique la chaux contenue dans 4 gr.

On multiplie par 25 pour ramener à 100 gr.

VII. Dosage de la magnésie.

1° Le liquide filtré, après séparation de la chaux, est traité par un excès d'acide citrique. On y ajoute ensuite 15 à 20 c. c. d'une solution concentrée de phosphate de soude pur, puis un excès d'ammoniaque pour rendre nettement alcalin ;

2° On agite fortement et on laisse 24 heures en repos;

3° On filtre. On lave avec de l'eau ammoniacale au dixième;

4° On calcine dans une capsule de platine tarée et l'on ajoute aux cendres refroidies de l'acide azotique;

5° On calcine alors les cendres qui doivent devenir totalement blanches;

6° On repèse et l'on multiplie le poids de la matière, après déduction de la tare, par 0,36. Le produit représente la magnésie pour 4 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

Les analyses de feldspaths et de kaolins se font identiquement comme celles de verre, quant aux dosages de potasse et de soude.

La silice se dose également comme nous l'avons indiqué pour le verre : mais l'on substitue l'acide chlorhydrique à l'acide azotique, partout où ce dernier est employé (Voir Dosage III, nos 8 et 10.). Puis, sans passer par la précipitation par l'hydrogène sulfuré (les feldspaths ne contenant pas de plomb), on dose le fer (oxyde de) et l'alumine, puis la chaux et la magnésie, en suivant la méthode ci-dessus indiquée.

Tableau représentant la composition des principales espèces de verre.

	Verre soluble de Kulhmann.	Verre soluble.	Verre de Bohême.	Verre à vitres.	Verre de glaces.	Verre à bouteilles.	Crown-glass anglais.	Cristal.	Flint-glass.	Stras.	Crown de Guinand.	Glaces de St Gobain.
Silice	69,0	69,88	71,6	69,75	75,9	53,55	62,8	56,0	42,5	38,2	72,1	72,1
Chaux	»	»	10,0	13,31	3,8	29,22	15,5	2,6	0,5	»	9,7	12,2
Potasse	»	30,12	11,0	»	»	5,48	22,1	8,9	11,7	7,8	18,2	»
Soude	31,0	»	»	15,22	17,5	»	»	»	»	»	»	15,7
Magnésie	»	»	2,3	»	»	»	»	»	»	»	»	traces
Alumine	»	»	2,2	1,82	2,8	6,01	2,6	»	1,8	1,0	»	traces
Oxyde de fer . . .	»	»	3,9	»	»	5,74	»	»	»	»	»	»
Oxyde de manganèse.	»	»	0,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxyde de plomb . .	»	»	»	»	»	»	»	32,5	43,5	53,0	»	»

CHAPITRE CINQUIÈME.

FER.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DE LA FONTE, DU FER ET DE L'ACIER.
II. ANALYSE DES MINERAIS DE FER.

§ I. Analyse de la fonte, du fer et de l'acier.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Préparation des échantillons. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Bichlorure de mercure pulvérisé, pur.

2. Bioxyde de plomb puce, pur.

3. Azotate de potasse pur : chlorure de potassium pur.

4. Liqueur molybdique (Voyez Partie 1re, Livre 1er, Chap. IV, § II, page 56).

5. Liqueur titrée $\frac{N}{100}$ d'arsénite de soude.

Préparation : 1° Peser 4 gr. 95 d'acide arsénieux vitreux;

2° Les introduire dans un ballon jaugé de 500 c. c. avec 10 gr. de bicarbonate de soude pur, et la quantité d'eau distillée tiède suffisante pour opérer la dissolution;

3° Après disparition de toute la matière solide, former le volume de 500 c. c. à l'aide d'eau distillée à la température ordinaire. On possède ainsi une liqueur normale décime.

On la dilue de façon à obtenir une liqueur $\frac{N}{100}$, en mesurant 100 c. c. de cette liqueur avec une grande exactitude, et en introduisant ces 100 c. c. dans un autre ballon d'un litre gradué;

4° On remplit ce ballon à l'aide d'eau distillée froide, et l'on agite pour rendre homogène.

6. Solution concentrée de chlorure de baryum.

7. Acide azotique pur. — Acide chlorhydrique pur.

8. Liqueur titrée de proto-chlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.)

CORPS A DOSER.

I. Carbone combiné.
II. Carbone libre.
III. Silicium.
IV. Manganèse.
V. Phosphore.
VI. Soufre.

NOTA. Le fer, principal élément de ces substances, ne se dose presque jamais. On l'évalue par différence.

Préparation des échantillons.

Les échantillons de fonte, fer, acier, devront être pris à l'aide d'une mèche bien trempée. On fera en sorte d'avoir de très petits copeaux, de façon à ce que l'attaque soit plus facile à opérer.

Dans certaines analyses d'acier, on se contente de peser, pour chaque essai, un petit morceau de deux grammes environ, sans le diviser mécaniquement. On prend alors le poids exact, auquel on ramène l'analyse. Mais le plus simple est d'opérer selon la méthode que nous allons décrire.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du carbone combiné.

1° On pèse 1 gr. de fonte, ou 2 gr. de fer ou d'acier;

2° On les introduit dans un mortier de porcelaine bien lisse, dont le pilon n'offre pas de rugosités trop accentuées;

3° On y ajoute 15 fois le poids de la matière essayée de bichlorure de mercure en poudre fine;

4° On ajoute un peu d'eau, de façon à former une bouillie assez épaisse, et l'on mélange intimement à l'aide du pilon;

5° On laisse 24 heures en contact, en remuant de temps à autre. Après ce laps de temps, on ne doit plus sentir, sous le pilon, de fragments de matière non dissoute;

6° Par surcroît de précaution, on ajoute 5 c. c. d'eau pure, contenant la moitié de son volume d'acide chlorhydrique pur. De cette façon la matière non dissoute, s'il y en avait, serait attaquée. On laisse encore en contact pendant 12 heures environ;

7° On filtre sur un filtre rond, en lavant par décantation;

8° On lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage prise à la douille de l'entonnoir ne précipite plus une solution étendue de nitrate d'argent;

9° On sèche à l'étuve à 100°;

Le précipité contient tout le carbone libre et combiné, la silice, et un grand excès de sel de mercure.

10° On introduit, sans en perdre, la matière desséchée dans une nacelle de platine de la contenance d'environ 5 à 6 c. c.;

11° On place la nacelle elle-même dans un tube de verre épais, entouré de clinquant, dans lequel on ménage une ouverture laissant le verre à nu à l'endroit de la nacelle;

12° L'appareil est placé sur une grille à gaz : par l'une des extrémités du tube (qui doit avoir environ 50 centimètres de longueur, 2 millimètres d'épaisseur et 15 millimètres de diamètre intérieur), arrive, au moyen d'un tube de caoutchouc, du gaz hydrogène purifié et desséché (1) : l'autre extrémité est munie d'un gros tube de caoutchouc, plongeant de quelques millimètres dans un vase d'eau;

(1) On fait passer ce gaz dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique, et dans un petit tube légèrement chauffé contenant de la mousse de platine. De cette façon le peu d'oxygène contenu dans l'air qui existerait encore se trouverait transformé en eau.

13° On fait passer d'abord le gaz hydrogène afin de chasser tout l'air de l'appareil. — Lorsque celui-ci en est totalement rempli, on ralentit le dégagement, de façon à ce qu'il soit *régulier et le plus lent possible* ;

14° On chauffe alors légèrement le tube de verre entouré de clinquant, en avant de la nacelle : le gaz hydrogène chaud suffit pour commencer la volatilisation du sel de mercure;

15° Peu à peu, on chauffe plus fortement, et à mesure que la matière devient noire, on avance le feu vers l'autre extrémité de la nacelle;

16° Lorsque tout est entièrement noir, et qu'on n'a plus à craindre qu'il reste de sel mercuriel, on éteint le feu (sans cesser de faire passer le gaz hydrogène);

17° On laisse refroidir complètement dans le courant de gaz;

18° On enlève alors avec précaution la nacelle, de façon à ce qu'il n'y tombe pas de sel de mercure, et en évitant tout courant d'air de nature à enlever le charbon très léger qu'elle contient;

19° On l'introduit dans un tube de verre fermé pour la porter à la balance, et l'on pèse. On note avec soin le poids total;

20° On porte alors sur un bec de Bunsen muni d'un ajutage permettant d'obtenir une flamme en éventail. Après quelques instants de chauffe, on aperçoit la matière brûler, avec un léger éclair, à la façon de l'amadou. Dès que cet éclair est terminé, on s'empresse d'éteindre le feu;

21° On laisse refroidir et l'on pèse de nouveau;

22° On note le poids obtenu; on calcule la différence avec la première pesée : la différence représente le poids du carbone combiné contenu dans la matière essayée;

23° On ramène à 100 gr. en multipliant par 100, ou par 50, selon que la prise d'essai primitive était de 1 gr. ou de 2 gr. de matière.

II. Dosage du carbone libre.

1° La nacelle est alors portée telle quelle dans le moufle du laboratoire chauffé au rouge blanc ;

2° Lorsque toute la matière est devenue blanche, c'est-à-dire lorsque tout le charbon est brûlé, on retire du feu et on laisse refroidir ;

3° On pèse. La différence de poids constatée entre cette pesée et la précédente indique le carbone libre (graphite) contenu dans la prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 100 ou par 50, selon que l'on a opéré sur 1 gr. ou sur 2 gr. de matière.

III. Dosage du silicium.

1° On enlève la matière contenue dans la nacelle ;

2° On prend exactement le poids de ce récipient ;

3° La différence constatée entre le poids de la capsule vide et la pesée précédente (capsule et silice) indique la silice contenue dans l'essai.

On multiplie par 0,466. Le produit représente le silicium (1).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 100 ou par 50, selon que la prise d'essai était de 1 ou de 2 gr.

IV. Dosage du manganèse.

1° On pèse exactement 1 gr. de fonte, ou 2 gr. de fer ou d'acier ;

2° On attaque ce métal dans un petit ballon de verre, avec 20 c. c. d'acide azotique étendu de 20 c. c. d'eau ;

3° On porte à l'ébullition ;

4° L'attaque terminée et complète, on ajoute 4 gr. de bioxyde de plomb puce, pur (bien exempt de manganèse, surtout, ce dont il faut s'assurer par un essai à blanc) ;

5° On porte à l'ébullition une seconde fois, et l'on maintient le tout en cet état pendant cinq minutes ;

(1) Silice = SiO^2.

6° On retire du feu, et l'on ajoute encore 4 gr. de bioxyde de plomb *sans chauffer ;*

7° On transvase le tout dans une éprouvette graduée de 100 c. c. et on lave le ballon à l'eau distillée. L'eau de lavage, bien entendu, est ajoutée au liquide principal ;

8° On laisse refroidir dans l'obscurité la plus profonde, on étend à 100 c. c. à froid, et l'on mélange intimement par l'agitation ;

9° On laisse reposer, toujours dans l'obscurité ;

10° Lorsque la liqueur est devenue limpide, on prélève avec une pipette 50 c. c. de la liqueur qu'on introduit dans un vase à titrer ;

11° On décolore cette solution rose avec la liqueur d'arsénite de soude $\frac{N}{100}$ que l'on verse à l'aide d'une burette graduée en 1/10 de c. c.

Le volume de liqueur employé, multiplié par 0,00027, indique ce que les 50 c. c. de liqueur essayée contenaient de manganèse métallique.

On ramène à 100 gr., en multipliant par 200 si l'on a employé 1 gr. de substance, ou par 100 si l'on a employé 2 gr.

V. Dosage du phosphore.

1° Peser 5 gr. de matière (fer, fonte ou acier) ;

2° Faire dissoudre, dans un petit ballon, à l'aide d'acide nitrique pur d'une densité de 1,200 (100 c. c. environ) ;

3° Transvaser le tout, après attaque complète, dans une capsule de porcelaine à fond rond, et évaporer à sec ;

4° Calciner suffisamment pour insolubiliser la silice et la majeure partie de l'oxyde de fer : laisser refroidir ;

5° Reprendre, à chaud, par de l'acide azotique étendu (1 p. d'acide et 4 p. d'eau) ;

6° Filtrer et laver avec le même liquide ;

7° Le liquide filtré est additionné de 25 c. c. de liqueur molybdique. On porte le tout dans un endroit chaud à 40° centigrades environ. On ne doit pas dépasser cette tempé-

rature, sans quoi de l'acide molybdique se précipiterait et fausserait les résultats ;

8° Lorsque l'on juge la précipitation terminée (après 6 heures par exemple), on filtre le précipité jaune sur un double filtre taré (deux filtres de même nature et de même poids l'un dans l'autre) ;

9° On lave avec de l'eau aiguisée d'un dixième d'acide azotique ;

10° On sèche à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids ;

11° On multiplie le poids du précipité de phosphate ammoniaco-molybdique par 0,016. Le produit représente le phosphore de 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VI Dosage du soufre.

1° Introduire 10 gr. de matière (fer, acier ou fonte) dans un petit ballon de verre muni d'un bouchon *de liège* percé de deux trous, dont un livre passage à un tube à dégagement courbé deux fois à angle droit, et l'autre à un tube à entonnoir, recourbé en forme de S. Le ballon sera de 150 c. c. de capacité au plus ;

2° Le tube abducteur effilé par le bout plongera dans un autre ballon, de même capacité, contenant 20 c. c. exactement mesurés de liqueur de sulfate de cuivre titrée, additionnés d'ammoniaque en quantité suffisante pour que la liqueur soit d'un beau bleu, claire et limpide ;

3° On ajoute par le tube en S de l'acide chlorhydrique pur, qui arrive sur la fonte et l'attaque ;

4° Le gaz se dégage, barbote dans la solution de sulfate de cuivre alcalinisé, et le soufre, entrainé sous forme d'hydrogène sulfuré, produit un dépôt noir de sulfure de cuivre.

La petite quantité d'acide qui reste dans le tube en S empêche le dégagement gazeux de se produire de ce côté.

On chauffe le matras jusqu'à ce que les vapeurs, arrivant dans la solution de cuivre, n'y produisent plus de précipité ;

5° On décante alors la solution dans une éprouvette de 50 c. c. On forme ce volume avec les eaux de lavage, et l'on agite pour rendre homogène. — On laisse déposer;

6° La liqueur surnageante étant bien éclaircie, on prélève 25 c. c. que l'on additionne, dans un matras de verre blanc, de 50 c. c. d'acide chlorhydrique pur, et l'on fait bouillir;

7° On décolore à l'aide de la liqueur de protochlorure d'étain, titrée elle-même au préalable sur 10 c. c. de contre-liqueur de cuivre;

8° On calcule la différence de volume de protochlorure d'étain employé dans les deux opérations.

Faisant A le volume de protochlorure employé pour décolorer 10 c. c. de contre-liqueur de cuivre (contenant 39 gr. 32 CuO,SO^3+5 aq par litre), et B cette différence (n° 8), on aura:

$$\frac{A}{0{,}503\overline{93}} = \frac{B}{x}$$

x, multiplié par 2 donnera le soufre contenu dans les 10 gr. de matière analysée.

On multipliera par 10, pour ramener à 100 grammes.

Nota. Le silicium, dans les fontes, possède la propriété d'empêcher le carbone de se combiner au fer : il facilite la formation de graphite (carbone non combiné).

Non seulement il remplace le carbone combiné, mais il prévient les soufflures.

La fonte ayant d'autant plus de retrait qu'elle est plus blanche, on ajoute quelquefois du siliciure de fer à de la fonte blanche pour obtenir des moulages plus avantageux sous ce rapport et qui se travaillent bien à l'outil.

§ II. Analyse des minerais de fer.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de protochlorure d'étain titrée, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).

2. Acide chlorhydrique pur. — Ammoniaque pure.

3. Solutions concentrées :

1° de chlorure de baryum pur ;

2° de chlorate de potasse ;

3° d'oxalate d'ammoniaque.

4. Liqueur molybdique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. IV, § II, page 56).

5. Azotate de potasse pur. — Chlorure de potassium pur.

CORPS A DOSER.

I. Perte à la calcination.
II. Insoluble dans l'acide chlorhydrique.
III. Alumine et oxyde de fer.
IV. Chaux.
V. Soufre.
VI. Phosphore.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination de la perte à la calcination.

1° On pèse 10 gr. de matière pulvérisée dans une capsule de platine tarée ;

2° On calcine fortement dans le moufle du laboratoire, à la température du rouge blanc ;

3° La matière calcinée est pesée à nouveau, après refroidissement complet ;

4° La perte de poids constatée est multipliée par 10, afin de ramener le résultat à 100 gr. de matière normale.

II. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 5 gr. de matière normale finement porphyrisée ;

2° On les attaque dans un petit ballon de verre par l'acide chlorhydrique pur. On fait bouillir ;

3° On ajoute par petites portions quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorate de potasse ;

4° On décante dans une capsule de porcelaine. On ajoute de nouveau de l'acide, puis du chlorate de potasse, jusqu'à ce que le résidu soit devenu bien blanc, c'est-à-dire débarrassé du fer ;

5° On transvase tout dans la capsule de porcelaine : on évapore à sec, et l'on calcine pour insolubiliser la silice ;

6° On reprend par de l'eau additionnée d'un cinquième d'acide chlorhydrique ;

7° On fait chauffer pour faciliter la dissolution, et l'on filtre ;

8° On lave à l'eau bouillante, et l'on met de côté les liquides filtrés pour les déterminations ultérieures ;

9° Après s'être assuré que le précipité est complètement lavé, c'est-à-dire lorsqu'une goutte de liquide recueillie à la douille de l'entonnoir ne produit plus de louche dans une solution étendue de nitrate d'argent, on égoutte le filtre ;

10° On calcine dans une capsule de platine tarée.

Déduction faite de la tare de la capsule, on connait l'insoluble pour 5 gr. On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. L'insoluble comprend la silice et le sable (silicate d'alumine).

III. Dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer.

1° Le liquide filtré, après séparation de l'insoluble, est additionné d'ammoniaque, réactif qui précipite la totalité de l'alumine et du fer à l'état d'oxyde ;

2° On filtre : on lave une ou deux fois à l'eau bouillante, on laisse égoutter. On garde le liquide filtré pour le dosage suivant (chaux) ;

3° On calcine le précipité grossièrement lavé, et on l'introduit dans une capsule pleine d'eau distillée bouillante. On le délaye pour le laver le plus complètement possible, et l'on filtre sur un tout petit filtre.

Nota. Ce traitement a pour but d'enlever le chlorure de sodium toujours retenu par les précipités gélatineux avec une grande énergie, tandis que ce sel se laisse assez facilement enlever aux mêmes précipités après la calcination.

4° On lave jusqu'à ce que le liquide de lavage ne rende plus devenir opaline une solution étendue de nitrate d'argent;

5° On calcine dans une capsule de platine tarée, et l'on pèse après refroidissement complet.

Le poids trouvé, tare déduite, représente le fer (oxyde) et l'alumine pour les 5 gr. de matière employée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

De ce résultat total on retranche le peroxyde de fer trouvé pour 100 gr. de matière : la différence indique l'alumine, également pour 100 gr. de matière.

Pour déterminer l'oxyde de fer, (d'où, par déduction, le fer) :

1° On pèse 2 gr. de matière normale. On fait dissoudre, dans un petit ballon, à l'aide d'acide chlorhydrique additionné d'un peu de chlorate de potasse à l'ébullition;

2° On transvase dans un ballon de 200 c. c. jaugé, et l'on étend, après refroidissement, avec de l'eau distillée froide, de façon à parfaire le volume de 200 c. c. ;

3° On agite pour rendre homogène. — On prélève alors 20 c. c. de ce liquide dans un petit ballon, et l'on fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que toute vapeur de chlore ait disparu ;

4° On fait également bouillir 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre dans un petit ballon, avec un excès d'acide chlorhydrique;

5° Au moyen d'une burette pleine de liqueur de protochlorure d'étain, on décolore d'abord la liqueur de fer : on note le volume employé;

6° On décolore ensuite la liqueur de cuivre, et l'on note encore le volume employé;

7° Faisant A le volume nécessaire pour décolorer la liqueur de cuivre, et B celui employé à décolorer la liqueur contenant le fer, on a :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \quad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x est égal au peroxyde de fer contenu dans les 20 c. c. de liqueur.

Comme ces 20 c. c. représentent 0 gr. 2 de minerai, en multipliant le chiffre trouvé par 500, on aura le peroxyde de fer contenu dans 100 gr. de minerai.

On a vu comment on doit corriger, avec ce chiffre, celui qui représente le fer (oxyde) et l'alumine pesés ensemble.

Enfin, outre ces résultats, en multipliant par 0,7 le chiffre trouvé pour le peroxyde de fer, on connait le chiffre de fer métallique contenu dans 100 gr. de minerai.

IV. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après la précipitation de l'alumine et du fer par l'ammoniaque, est additionné d'un excès de solution d'oxalate d'ammoniaque et porté à l'ébullition;

2° Le précipité formé est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante;

3° On calcine dans une capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre, de façon à décomposer l'oxalate de chaux sans cependant chasser l'acide carbonique du nouveau sel formé;

4° On pèse après refroidissement, et le poids du précipité, déduction faite de la tare, est multiplié par 0,56.

Le produit fournit la chaux contenue dans 5 gr. de matière d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

V. Dosage du soufre.

1° On pèse 10 gr. de matière normale pulvérisée;

2° On les mélange intimement avec 30 gr. d'azotate de potasse pur, dans une capsule de platine;

3° On porte au moufle, et l'on fait fondre la matière. On la maintient dans cet état pendant quelque temps;

4° On retire du feu, et on laisse refroidir;

5° On dissout la matière fondue dans l'eau distillée additionnée d'un cinquième d'acide azotique;

6° On verse le tout dans un ballon jaugé de 250 c. c.;

7° Après refroidissement, on amène le liquide à ce volume, puis on agite afin de rendre homogène;

8° On filtre le liquide. On prélève 100 c. c. correspondants à 4 gr. pour doser le soufre;

Le reste du liquide est mis de côté, pour y doser le phosphore.

9° Ces 100 c. c. de liquide filtré sont additionnés d'un excès de chlorure de baryum et portés à l'ébullition;

10° On filtre le sulfate de baryte formé, et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne produisent plus de précipité dans l'eau additionnée d'une trace d'acide sulfurique;

11° On calcine le précipité dans une capsule de platine tarée.

Le poids trouvé, déduction faite de la tare de la capsule, est multiplié par 0,137. Le produit représente le soufre pour 4 grammes de matière normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

VI. Dosage du phosphore.

1° On mesure encore 100 c. c. du liquide filtré provenant de l'attaque par l'azotate de potasse (Dosage V, n° 1 à 8). On évapore à siccité dans une capsule de platine pour insolubiliser la silice : on reprend par de l'eau additionnée de 5o o/o d'acide azotique pur et l'on pèse;

2° On y ajoute, dans un verre cylindrique, 5o c. c. de liqueur molybdique : on porte le tout dans un endroit chaud, à la température de 40° centigrades environ. (Ne pas dépasser cette température, au-dessus de laquelle l'acide molybdique se précipite et fausse les résultats);

3° On filtre après 12 heures, sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre);

4° On sèche à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° Le poids trouvé, multiplié par 0,016, représente le phosphore contenu dans les 100 c. c. d'essai, soit dans 4 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

Nota. Si la liqueur filtrée, reportée à la température de 40° pendant une heure après une nouvelle addition de liquide, fournissait une coloration jaune, il faudrait ajouter de nouveau de la liqueur molybdique et refiltrer le précipité, absolument comme il est dit ci-dessus.

CHAPITRE SIXIÈME.

MANGANÈSE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU BIOXYDE DE MANGANÈSE. II. ANALYSE DES MINERAIS DE MANGANÈSE.

---

§ I. Essai du bioxyde de manganèse.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38.).

2. Liqueur titrée de permanganate de potasse $\frac{N}{10}$ et contre-liqueur de fer.

Préparation : 1° Pesez 3 gr. 62 de permanganate de potasse pur, cristallisé;

2° Introduisez dans un ballon d'un litre, et faites dissoudre à l'aide d'eau distillée;

3° Amenez au volume total d'un litre, à la température ordinaire.

Préparation de la contre-liqueur : 1° Pesez 39 gr. 20 de sulfate de fer ammoniacal cristallisé, et faites dissoudre, à l'aide d'eau distillée, dans un ballon d'un litre, jaugé;

2° Amenez au volume convenu à la température ordinaire.

Le titrage de la liqueur $\frac{N}{10}$ de permanganate se fait ainsi :

1° On prélève 10 c. c. de liqueur de sulfate de fer ammoniacal, et on les introduit avec précaution dans un vase à titrer;

2° On verse la liqueur de permanganate de potasse à l'aide d'une burette graduée jusqu'à ce que la dernière goutte colore nettement en rose la totalité du liquide;

3° Pour 10 c. c. de liqueur de fer, on doit employer juste 10 c. c. de permanganate. S'il arrivait que la liqueur ne soit pas tout à fait exacte, il faudrait la rectifier, soit à l'aide d'un peu de solution plus forte, soit à l'aide d'un peu d'eau distillée, jusqu'à ce qu'un dernier essai de la liqueur donne la certitude de l'exactitude de son titre.

MARCHE DE L'ESSAI.

1° Après avoir pulvérisé l'échantillon et l'avoir passé au tamis pour le rendre bien homogène, on en pèse 0 gr. 500 bien exactement;

2° Introduire, dans un matras de la capacité de 200 c. c., avec la prise d'essai, 15 à 20 c. c. d'eau distillée;

3° Mesurer 25 c. c. d'acide oxalique normal, et les ajouter à l'essai, avec 5 c. c. d'acide sulfurique pur;

4° Chauffer graduellement sur une plaque de fer jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé;

5° Laisser refroidir et verser dans un ballon jaugé d'un demi-litre. Former le volume de 500 c. c. à froid, et agiter;

6° Filtrer une portion du liquide, en prélever 20 c. c. que l'on introduit dans un ballon de verre;

7° Ajouter 2 c. c. d'acide sulfurique pur : porter à la température de 70° à 80° centigrades ;

8° Verser dans la liqueur de permanganate titré $\frac{N}{10}$ à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une dernière goutte de ce liquide colore nettement l'essai ;

9° Le volume de permanganate employé, multiplié par 10, indique le nombre de centimètres cubes de liqueur oxalique normale non décomposée, contenu dans les 20 c. c. de liqueur essayée.

On multiplie par 25 ; le produit fournit la quantité de liqueur oxalique non décomposée par les 0 gr. 500 de bioxyde.

En retranchant ce chiffre de 25 (volume d'acide normal oxalique employé à l'essai), on connait, par différence, le volume de liqueur oxalique décomposée par 0,5 de bioxyde.

Le nouveau chiffre est multiplié par 8,7. Le produit fournit directement, pour 100 gr. de matière, la teneur en bioxyde de manganèse pur.

§ II. Analyse des minerais de manganèse.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (V. Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.).

2. Solutions concentrées :

1° de succinate d'ammoniaque ;
2° d'oxalate d'ammoniaque ;
3° de carbonate de soude ;
4° de sulfhydrate d'ammoniaque (non chargé de soufre).

3. Acide chlorhydrique pur. Ammoniaque pure.

4. Chlorate de potasse pur.

CORPS A DOSER.

I. Eau hygroscopique.
II. Insoluble dans les acides.
III. Oxyde de fer et alumine.
IV. Bioxyde de manganèse.
V. Chaux.
VI. Oxygène combiné au manganèse.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau hygroscopique.

1° On pèse bien exactement dans une capsule tarée 5 gr. de la matière broyée et tamisée;

2° On porte à l'étuve à 100°—120°, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La perte constatée par une dernière pesée, multipliée par 20, indique, pour 100 gr. de matière, l'eau hygroscopique y contenue.

II. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 5 gr. de matière. On les introduit dans un petit matras, et après avoir ajouté 30 ou 35 c. c. d'acide chlorhydrique, on fait bouillir;

2° A l'ébullition, on ajoute quelques grains de chlorate de potasse : on continue jusqu'à ce que toute la matière soit dissoute, ou du moins que la substance qui est réfractaire à l'attaque paraisse entièrement blanche;

3° On laisse alors refroidir, on étend d'un peu d'eau et l'on filtre;

4° Le liquide filtré est recueilli pour les dosages suivants;

5° Le précipité est lavé à l'eau bouillante : les eaux de lavage sont réunies au liquide principal;

6° On laisse égoutter, et l'on tare exactement une capsule de platine dans laquelle on calcine la matière;

7° Déduction faite du poids de la capsule et des cendres du filtre, on connait l'insoluble pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage de l'alumine et du peroxyde de fer.

1° On neutralise le liquide filtré, dont on a séparé l'insoluble. A cet effet, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent de couleur brune, (sesquioxyde de fer). On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu qui redissout le précipité.

Nota. Il faut avoir soin de n'ajouter que bien juste ce qui est nécessaire afin que le liquide soit neutre. C'est un point capital.

2° On attend que le liquide neutralisé soit revenu à la température ordinaire : car les additions d'acide et d'ammoniaque, pour neutraliser, produisent en se combinant, une chaleur plus ou moins grande, et le précipité de succinate de fer, que l'on cherche à obtenir, est soluble à chaud et ne se reprécipite pas par refroidissement (1);

3° On ajoute à la liqueur environ 1 gr. 5 à 2 gr. de succinate d'ammoniaque cristallisé;

4° On agite légèrement. Il se forme un précipité de couleur chocolat, composé de succinate de fer et d'alumine;

5° Le précipité se rassemble facilement. On filtre;

6° On lave ce précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne louchisse plus la liqueur de nitrate d'argent;

7° Le liquide filtré est conservé pour doser le manganèse;

8° Le précipité, bien égoutté, après lavage, est calciné dans une capsule de platine. — On pèse après refroidissement;

Le poids trouvé, déduction faite de la tare, est multiplié par 20.

Le produit indique ce que la matière analysée contient de peroxyde de fer et alumine pour 100;

9° On fait dissoudre le précipité pesé dans l'acide chlorhydrique, on introduit dans un petit ballon, et l'on fait bouillir;

---

(1) On peut se reporter à un travail que nous avons publié à ce sujet dans le Moniteur Industriel le 21 juin 1882.

10° On dose le peroxyde de fer au moyen de la liqueur titrée de protochlorure d'étain, absolument de la même façon que nous l'avons décrit au sujet des analyses de ciment (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. IV, § II, Dosage IV, page 104.);

11° On retranche le peroxyde de fer, pour cent, du total trouvé, fer et alumine.

Nota. Quand l'opération a bien réussi, et que la séparation du fer et de l'alumine est complète, le liquide filtré passe limpide comme de l'eau : sinon il possède toujours une teinte plus ou moins foncée. Dans ce dernier cas, il est préférable de renouveler l'opération, plutôt que d'essayer à nouveau une seconde précipitation du fer et de l'alumine dans le même liquide.

IV. Dosage du bioxyde de manganèse.

1° Le liquide filtré, après séparation du fer et de l'alumine, est additionné de sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite le manganèse à l'état de sulfure;

2° On laisse déposer le précipité dont la couleur chair, caractéristique, doit être bien nette : enfin on filtre. Le liquide filtré sert à doser la chaux;

3° Le précipité est d'abord lavé à l'eau bouillante, additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate. Autant que possible le filtre doit toujours être plein, afin d'éviter l'accès de l'air sur le précipité;

4° On laisse égoutter, et l'on dissout le précipité, sur le filtre, au moyen d'acide chlorhydrique étendu;

5° On reçoit le liquide dans une capsule de porcelaine. On neutralise la plus grande partie de l'acide avec de l'ammoniaque : puis on ajoute un excès de carbonate de soude, pour précipiter le manganèse, et l'on porte à l'ébullition;

6° Le carbonate de manganèse est filtré : on lave à l'eau bouillante et l'on calcine une première fois;

7° On reprend le précipité sur un petit filtre avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'accusent plus trace de chlorure, ce que l'on voit aisément à l'aide de nitrate d'argent que l'eau de lavage ne doit plus rendre louche;

8° On calcine dans une capsule de platine tarée, et l'on pèse après refroidissement.

Le précipité de carbonate est ramené, par la calcination, à l'état d'oxyde intermédiaire. — Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids du précipité par 0,72. Le produit représente, pour les 5 gr. d'essai, le manganèse à l'état de métal.

On multiplie par 20, pour rapporter à 100 gr. de minerai;

9° En multipliant encore ce produit par 1,582, on obtient le bioxyde de manganèse pour 100 gr.

V. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation du manganèse par le sulfhydrate, contient encore la chaux, s'il y en a dans l'échantillon.

On porte ce liquide (Voyez Dosage IV n° 2) à l'ébullition, pour chasser la totalité de l'acide sulfhydrique;

2° On ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux. On fait bouillir pour rassembler le précipité;

3° On filtre, et on lave à l'eau bouillante;

4° On égoutte le filtre, on le calcine dans une capsule de platine tarée, à une température telle (rouge sombre) que l'acide carbonique du nouveau sel formé ne soit pas en partie chassé;

5° Après refroidissement, on pèse. Abstraction faite de la tare, le poids du précipité calciné est multiplié par 0,56. Le produit fournit la chaux contenue dans les 5 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 en multipliant par 20.

VI. Détermination de l'oxygène combiné au manganèse.

Quoique l'on compte ordinairement en bioxyde le manganèse dosé, dans l'analyse des minerais destinés à la métallurgie, on peut néanmoins avoir besoin d'une détermination plus exacte de la quantité réelle d'oxygène combiné au manganèse.

A cet effet, l'on détermine, par la méthode indiquée au précédent paragraphe, le bioxyde de manganèse réel existant dans l'échantillon.

On déduit, de la quantité trouvée pour 100, le manganèse métallique trouvé pour la même quantité de minerai. Le différence indique l'oxygène combiné au manganèse.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE MINERAI DE MANGANÈSE (par l'auteur).

Eau combinée . .	0,15	
Insoluble . . .	2,95	
Fer (oxyde de) . .	10,38	
Alumine. . . .	2,66	
Manganèse (bioxyde) .	83,93	Soit 53,06 (métal).
Chaux	nulle	
	100,07	

CHAPITRE SEPTIÈME.

CHROME.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DU FER CHROMÉ.

§ I. Analyse du fer chromé.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de sulfate de fer ammoniacal $\frac{N}{10}$ (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. VI, § I, page 133).

2. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ de permanganate de potasse (Loc. cit.).

3. Liqueur titrée de chromate jaune (neutre) de potasse.

Préparation : 1° Peser 10 gr. de chromate jaune neutre;

2° Faire dissoudre dans un ballon jaugé d'un litre à l'aide d'un peu d'eau distillée tiède;

3° Remplir avec de l'eau distillée froide, lorsque la dissolution est effectuée, et agiter pour rendre homogène.

4. Liqueur titrée de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. II, § III, page 42.).

5. Soude caustique pure, en plaques (purifiée à l'alcool).

CORPS A DOSER.

I. Chrome (calculé en sesqui-oxyde).
II. Fer (peroxyde de).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du sesquioxyde de chrome.

1° On porphyrise, de façon à la rendre absolument impalpable, une portion de l'échantillon tamisé et bien homogène;

2° On prélève 1 gr., pesé bien exactement, de cette poudre impalpable;

3° On fait fondre dans une capsule d'*argent,* d'une contenance assez grande, 15 ou 20 gr. de soude caustique pure en plaques (sans ajouter d'eau);

4° Lorsque la soude est en fusion tranquille, on ajoute peu à peu, sans en perdre, et par toutes petites portions, la matière pesée;

5° Lorsque toute la matière est introduite dans la soude fondue, on chauffe encore une demi-heure au moins, pour maintenir en fusion tranquille, sans s'inquiéter de la matière qui grimpe sur les bords du creuset ou de la capsule d'argent qui doit reposer sur un triangle de platine;

6° Après ce temps, on laisse refroidir;

7° On introduit alors, dans une capsule de porcelaine de 20 centimètres de diamètre, et à fond rond, d'abord de

l'eau distillée, puis la capsule d'argent : on a soin de prendre celle-ci avec une pince à bouts de platine afin de ne pas introduire de fer dans l'essai ;

8° On lave le triangle de platine et les bouts de la pince avec de l'eau distillée ;

9° On fait dissoudre en s'aidant d'une douce chaleur ; on enlève la capsule, et l'on filtre par décantation sur un filtre à plis : le liquide est recueilli dans un ballon jaugé de 500 c. c. Après refroidissement, on amène le liquide à ce volume ;

10° Le filtre est alors desséché et calciné : puis, après refroidissement, on reprend, à chaud, dans un petit matras, avec de l'acide chlorhydrique pur.

C'est dans ce liquide acide que l'on dosera le fer (peroxyde).

On procède alors au dosage du chrome (sesquioxyde). A cet effet :

1° On mesure 10 c. c. de liqueur titrée de sulfate de fer ammoniacal. On y ajoute, dans un petit ballon, 25 c. c. d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir ;

2° A l'aide de protochlorure d'étain on décolore exactement comme si l'on procédait à un titrage, et l'on verse la liqueur décolorée dans un vase à titrer assez grand (un litre), marqué, à un demi-litre, d'un point de repère (pour agir toujours sur le même volume de liquide) ;

3° On lave le ballon à l'eau distillée : on amène le liquide au volume voulu (point de repère) ;

4° On verse alors de la liqueur de permanganate $\frac{N}{10}$ dans le liquide à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que la dernière goutte donne une coloration rose permanente. On note le volume de permanganate employé ;

5° On mesure encore 10 c. c. de sulfate de fer ammoniacal titré, et l'on recommence une deuxième fois l'opération, mais en ayant soin, cette fois, avant de compléter le volume d'un demi-litre au point de répère du vase à titrer, d'y introduire 50 c. c. de solution titrée de chromate jaune de potasse mesurés exactement à l'aide d'une pipette à 2 traits ;

6° Le volume de permanganate employé est encore soigneusement noté. On le retranche du volume nécessaire à la première opération (sans liqueur titrée de chromate). La différence indique le permanganate nécessaire pour neutraliser 50 c. c. de chromate titré, soit 0 gr. 1964 de sesquioxyde de chrome (1);

7° On procède à une troisième opération, identique aux deux précédentes : mais on substitue aux 50 c. c. de liqueur titrée de chromate 50 c. c. de liqueur obtenue (500 c. c.) avec le fer chromé essayé (Voyez attaque, au commencement de ce dosage, nos 1 et suivants);

8° On note le volume total de permanganate de potasse employé dans cette troisième opération et on le déduit du volume employé dans la première : la différence représente le permanganate nécessaire pour neutraliser les 50 c. c. de la liqueur d'épreuve;

9° Si l'on représente par A le volume de permanganate nécessaire à neutraliser les 50 c. c. de liqueur titrée de chromate (n° 6), et par B le volume de cette liqueur nécessaire pour neutraliser 50 c. c. de liqueur d'épreuve (n° 8), on aura :

$$\frac{A}{0,1964} = \frac{B}{x} \quad x = \frac{0,1964 \times B}{A}$$

x représente le sesquioxyde de chrôme contenu dans 50 c. c. de liqueur d'épreuve.

Ce résultat, multiplié par 1000, représente, pour 100 gr. de matière normale, le sesquioxyde de chrôme.

On peut, si on le désire, connaître la teneur en chrôme métallique, en multipliant par 0,684 le sesquioxyde trouvé.

II. Dosage du fer (oxyde).

1° La dissolution chlorhydrique obtenue avec le résidu provenant de l'attaque par la soude (Dosage I, n° 10) est portée à l'ébullition;

(1) Les solutions des sels de chrôme agissent sur la liqueur de sulfate de fer, en peroxydant ce dernier. Toutefois, un équivalent de sel chrômique peroxyde deux équivalents de sel de fer.

2° On y ajoute un peu de chlorate de potasse, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que toute trace de gaz chlore ait disparu ;

3° Alors, au moyen d'une burette graduée, pleine de liqueur de protochlorure d'étain, on décolore le liquide ;

4° On note le volume de protochlorure utilisé ;

5° On ajoute, dans un petit ballon de verre, à 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre, un excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir ;

6° On décolore à l'ébullition avec le protochlorure d'étain.

Faisant A le volume de ce réactif titré employé pour décolorer les 10 c. c. de liqueur de cuivre et B celui employé pour titrer le fer, on a :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \quad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x est égal au peroxyde de fer contenu dans l'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 100.

Les fers chromés contiennent de 35 à 50 pour cent de sesquioxyde de chrôme.

CHAPITRE HUITIÈME.

NICKEL & COBALT.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DES MINERAIS DE NICKEL. II. ANALYSE DES MINERAIS DE COBALT.

---

§ I. Analyse des minerais de nickel.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Carbonate de potasse pur et sec. — Carbonate de soude pur et sec.

2. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).

3. Ammoniaque pure. Acide chlorhydrique pur.

4. Solutions concentrées :

1° d'oxalate d'ammoniaque;
2° de phosphate de soude;
3° de sulfhydrate d'ammoniaque;
4° d'acide citrique;
5° de chlorhydrate d'ammoniaque.

CORPS A DOSER.

Les minerais de nickel auxquels on peut avoir affaire sont de deux sortes : les uns sont formés de nickel combiné à la silice, à la magnésie, etc., les autres d'arsénio-sulfure de ce métal, et de gangue.

On aura donc à déterminer :

Dans le premier cas.	*Dans le deuxième cas.*
I. Silice.	I. Insoluble.
II. Fer et alumine.	II. Fer et alumine.
III. Nickel.	III. Nickel.
IV. Chaux.	IV. Chaux.
V. Magnésie.	V. Soufre.
	VI. Arsenic.

Nous indiquerons la marche de l'analyse à suivre dans le premier cas. La marche méthodique applicable dans le second cas étant la même que celle que nous décrirons au § suivant, pour l'analyse des minerais de cobalt, on n'aurait qu'à s'y reporter, au cas échéant. Le seul dosage du cobalt, au lieu de ce métal, fournirait du nickel. Nous indiquerons en temps opportun les modifications à apporter, au cas du nickel.

Note importante. Il est très rare que l'on rencontre du nickel dans un minerai, sans qu'il soit accompagné de cobalt et réciproquement. Cependant on remarquera que nous n'indiquons pas, au cours de l'analyse de ces substances, la séparation de ces deux

métaux. N'ayant jamais eu l'occasion d'effectuer cette séparation, réputée une des plus délicates de l'analyse minérale, nous décrirons une méthode empruntée à l'excellent ouvrage du savant professeur Frésénius et qu'il indique comme donnant de bons résultats.

C'est à la fin du chapitre suivant que nous placerons cet extrait.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de la silice.

1° On pèse 5 gr. de matière finement pulvérisée, et passée au tamis fin;

2° On les mélange, dans un creuset de platine de la capacité de 30 c. c. environ, avec une vingtaine de grammes d'un mélange à parties égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude purs et secs;

3° On fait fondre, sur un bec de Berzélius, et l'on maintient en fusion pendant quelques minutes;

4° On prépare une capsule de porcelaine de 20 centimètres de diamètre, contenant environ 150 c. c. d'eau distillée;

5° On y plonge, sans laisser refroidir complètement, le fond du creuset, que l'on y introduit peu à peu en totalité, avec précaution;

6° On fait chauffer, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on détache la matière adhérente au creuset, et on lave à l'eau distillée;

7° On fait dissoudre la totalité de la matière, à l'aide de la chaleur et d'un peu d'acide chlorhydrique, et l'on évapore à sec, en ayant soin d'éviter les projections;

8° On calcine assez fortement pour insolubiliser la silice et on laisse refroidir;

9° On reprend, à chaud, par de l'eau acidulée avec un cinquième d'acide chlorhydrique;

10° On filtre. Le liquide est mis de côté pour servir aux dosages suivants;

11° On lave la silice à l'eau bouillante. — On laisse égoutter le filtre;

12° On calcine dans une capsule de platine tarée, et on laisse refroidir;

13° On pèse. — On déduit la tare de la capsule, et la différence représente la silice pour 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du peroxyde de fer et de l'alumine.

1° On évapore le liquide filtré, après la séparation de la silice, s'il est d'un volume trop considérable : puis on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution, et un grand excès d'ammoniaque pure.

Le fer et l'alumine se précipitent, ainsi qu'une partie du nickel, à l'état d'oxyde;

2° On filtre : on lave une fois avec de l'ammoniaque pure. On met de côté le liquide filtré ainsi que l'ammoniaque de lavage;

3° On reprend le filtre qui contient le précipité : on l'étale sur une plaque de verre, et à l'aide d'un jet de pissette, on fait tomber la substance dans un vase cylindrique, sans en perdre la moindre partie;

4° On délaye ce précipité dans un mélange d'ammoniaque et d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque;

5° On filtre, et l'on renouvelle une troisième fois l'opération, afin d'être tout à fait certain de la complète dissolution de l'oxyde de nickel. L'ammoniaque qui a servi au traitement est ajoutée au premier liquide;

6° On lave à l'eau bouillante le précipité de fer et d'alumine non dissous. On le calcine dans une capsule de platine tarée, et on le pèse après refroidissement;

7° Déduction faite du poids de la capsule, on connait le poids d'oxyde de fer et d'alumine contenus dans 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. On peut doser séparément le fer, dans ce précipité, au moyen du protochlorure d'étain.

Cependant, la totalité du précipité n'étant pas considérable, on peut réunir ensemble les deux dosages fer et alumine.

III. Dosage du nickel.

1° Le liquide ammoniacal, après filtration du précipité contenant le peroxyde de fer et l'alumine, et l'ammoniaque de lavage, sont réunis ensemble. On y ajoute un assez grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque ;

2° On précipite le nickel (et le cobalt qui peut s'y trouver mélangé) sous forme de sulfure, au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque ;

3° On lave le précipité, sur le filtre, à l'aide d'eau distillée chaude, chargée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. On laisse égoutter ;

4° On calcine alors le précipité dans une capsule de platine tarée, on laisse refroidir et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur, de façon à humecter toute la matière : on calcine à nouveau ;

5° Après refroidissement, on pèse. Déduction faite de la tare, on multiplie par 0,483 le poids du sulfate de nickel obtenu. Le produit de l'opération indique, pour les 5 gr. de prise d'essai, la teneur en nickel.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

IV. Dosage de la chaux.

1° Si la chaux existe dans le minerai (ce qui n'a pas toujours lieu), on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque en excès, dans le liquide filtré, après séparation du nickel. On a soin au préalable, de faire bouillir suffisamment la liqueur pour chasser tout l'hydrogène sulfuré ;

2° Le précipité, s'il y en a un, est recueilli sur un filtre. On lave à l'eau bouillante. Le liquide filtré est mis de côté pour y doser la magnésie ;

3° On calcine le précipité dans une capsule tarée, au rouge sombre, pour ne pas décomposer le carbonate de chaux formé. On pèse après refroidissement ;

4° Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids du précipité par 0,56. Le produit fournit la quantité de chaux pour 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

V. Dosage de la magnésie.

1° Le liquide dont on a séparé la chaux, évaporé s'il y a lieu à cause de son volume qui peut devenir trop considérable, est additionné d'acide citrique en assez grand excès;

2° On y ajoute un léger excès de phosphate de soude : enfin on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à franche alcalinité;

3° Si cette addition d'alcali produit un précipité immédiat, on ajoute de l'acide citrique, et enfin de l'ammoniaque, jusqu'à cessation de précipité;

4° On agite alors fortement, puis on laisse reposer pendant 24 heures;

5° On filtre le précipité, qui doit être bien cristallin. On le lave à l'eau additionnée d'un dixième d'ammoniaque pure;

6° On calcine dans une capsule de platine tarée. On ajoute aux cendres noires refroidies un peu d'acide azotique pur, et l'on calcine à nouveau;

7° On laisse refroidir les cendres devenues blanches, et on les pèse.

Déduction faite de la tare, on multiplie par 0,36 le poids du précipité. Le produit indique la magnésie contenue dans 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

§ II. Analyse des minerais de cobalt.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Azotate de potasse pur.—Chlorure de potassium pur.

2. Liqueur d'iode titrée $\frac{N}{10}$, et empois d'amidon (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 23).

3. Solutions concentrées :

1° de chlorate de potasse;

2° de chlorhydrate d'ammoniaque;

3° de sulfhydrate d'ammoniaque ;
4° d'oxalate d'ammoniaque ;
5° de chlorure de baryum.

4. Acides chlorhydrique et sulfurique purs. — Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Insoluble.
II. Fer et alumine.
III. Cobalt.
IV. Chaux.
V. Soufre.
VI. Arsenic.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 5 gr. de matière pulvérisée, passée au tamis fin, et porphyrisée au mortier d'agate ;

2° On calcine fortement dans une capsule de porcelaine, afin de volatiliser la majeure partie de l'arsenic et du soufre ;

3° On transvase la matière calcinée dans un petit ballon de verre, avec de l'acide chlorhydrique. On porte à l'ébullition ;

4° On ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse, qui, dégageant du chlore, à l'état naissant, attaque assez vivement la matière ;

5° On ajoute de temps à autre de l'acide chlorhydrique pour remplacer celui qui s'évapore, puis du chlorate, jusqu'à ce que le résidu inattaquable soit devenu complètement blanc ;

6° On laisse refroidir : on ajoute un peu d'eau et l'on filtre ;

7° La matière filtrée est lavée à l'eau bouillante. Le liquide est réservé pour doser le fer et l'alumine ;

8° On laisse égoutter le filtre, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée. On laisse refroidir et l'on pèse.

Déduction faite de la tare, on connait la teneur en insoluble pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du peroxyde de fer et de l'alumine.

1° Le liquide filtré, après séparation de la silice, est additionné d'un grand excès d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque ;

2° Le fer et l'alumine précipités sont recueillis sur un filtre. La liqueur filtrée est recueillie pour le dosage du cobalt;

3° On lave *une seule fois* avec de l'ammoniaque pure, puis on reprend le précipité dans un vase cylindrique, par une nouvelle quantité d'ammoniaque pure. — On filtre : on lave une seule fois avec de l'ammoniaque pure;

4° On recommence une troisième fois l'opération : on réunit les liqueurs ammoniacales pour y doser le cobalt ;

5° Le précipité (oxyde de fer et alumine) est lavé à l'eau bouillante;

6° On le calcine, enfin, dans une capsule de platine tarée. On laisse refroidir et l'on pèse;

7° Déduction faite de la tare de la capsule, on connait le total oxyde de fer et alumine pour 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. On peut doser le peroxyde de fer, dans ce précipité total, à l'aide du protochlorure d'étain.

III. Dosage du cobalt.

1° On réunit tout le liquide ammoniacal obtenu dans l'opération précédente et l'on y ajoute un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

2° Le sulfure de cobalt précipité est recueilli sur un filtre. On le lave avec de l'eau additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate ;

3° On calcine dans une capsule de platine tarée. On humecte les cendres obtenues avec un peu d'acide sulfurique pur, et l'on calcine de nouveau ;

4° L'on pèse après refroidissement. Abstraction faite du poids de la tare de la capsule, la différence (sulfate de cobalt)

est multipliée par 0,483. Le produit fournit le cobalt métallique pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20 (1).

IV. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation du cobalt, est porté à l'ébullition, et quand tout le gaz sulfhydrique est chassé, on y ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque;

2° Le précipité est filtré et lavé à l'eau bouillante;

3° On l'égoutte, et on le calcine modérément (rouge sombre) pour ne pas chasser l'acide carbonique du nouveau sel formé;

4° On pèse après refroidissement, on déduit la tare, et l'on multiplie la différence par 0,56. Le produit représente la chaux pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

V. Dosage du soufre.

1° On pèse 10 gr. de matière, qu'on mélange intimement avec 40 gr. d'un mélange composé d'un tiers de chlorure de potassium pur et deux tiers d'azotate de potasse pur;

2° On recouvre le tout avec une légère couche du même mélange (0^m005 environ d'épaisseur) et l'on porte au moufle;

3° On fait fondre, et l'on maintient en cet état pendant quelques minutes;

4° On laisse refroidir : on reprend, à chaud, par de l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide chlorhydrique pur : on introduit le tout dans un ballon jaugé de 250 c. c. sans filtrer;

5° Lorsque tout ce qui est soluble est dissous, on laisse refroidir. On forme 250 c. c. et l'on agite pour rendre homogène;

---

(1) On ne doit calciner que pour enlever l'excès d'acide, sans décomposer en partie le sulfate : la matière ne doit pas noircir sur les bords.

6° Alors on filtre. On prélève 100 c. c. de liquide filtré pour y doser le soufre et l'on garde le reste de la liqueur pour doser l'arsenic ;

7° Dans ces 100 c. c. de liqueur, représentants 4 gr. de minerai, on ajoute à l'ébullition de l'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de baryum ;

8° On filtre le sulfate de baryte sur un filtre de papier suédois : puis on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage ne précipite plus une solution étendue de nitrate d'argent ;

9° On égoutte le filtre : on le calcine dans une capsule de platine tarée ;

On pèse après refroidissement et l'on déduit le poids de la capsule. La différence, multipliée par 0,137, représente le soufre de 4 gr. de minerai.

On rapporte à 100 gr. en multipliant par 25.

VI. Dosage de l'arsenic.

1° On mesure encore 100 c. c. du liquide précédent (Dosage V, n° 6). On les étend à 500 c. c. avec de l'eau distillée. On chauffe à 70° centigrades ;

2° On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation. L'arsenic se précipite à l'état de sulfure ;

3° On filtre, on lave à l'eau tiède, une fois ou deux, puis on laisse égoutter ;

4° On transporte le filtre au-dessus d'un vase à précipiter cylindrique et on dissout l'arsenic (sulfure) sur le filtre, à l'aide d'ammoniaque pure ;

5° On lave avec de l'ammoniaque étendue d'un tiers d'eau distillée ;

6° On neutralise alors *exactement* la solution ammoniacale avec de l'acide acétique, de façon à ce que le liquide soit plutôt *très légèrement* acide qu'alcalin ;

7° On ajoute alors une ou deux gouttes de solution d'empois d'amidon, et l'on agite pour rendre homogène ;

8° On verse dans le liquide, à l'aide d'une burette graduée, de la liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$ jusqu'à ce que le liquide devienne bleu permanent;

9° Le volume de liqueur titrée nécessaire à cet usage, multiplié par 0,00021, indique l'arsenic contenu dans les 100 c. c. de liquide, soit dans 4 gr. de minerai.

On multiplie par 25 pour ramener à 100 gr.

Séparation du nickel et du cobalt.

1° On pourra, dans les analyses de minerais de nickel et de cobalt, reprendre les précipités des sulfates calcinés, en les faisant dissoudre à l'aide de l'eau distillée bouillante;

2° On concentrera fortement la dissolution : puis, à l'aide d'une solution concentrée de potasse caustique, on neutralisera presque tout l'excès d'acide libre. On s'arrêtera dès qu'il se formera un léger précipité;

3° On fera redissoudre le précipité formé à l'aide de la stricte quantité d'acide acétique nécessaire, *sans excès;*

4° On ajoutera alors suffisamment d'une solution concentrée d'azotite de potasse, neutralisée au préalable avec de l'acide acétique, et bien débarassée, par filtration, des flocons de silice ou d'alumine qui pourraient y être en suspension;

5° On laisse reposer 24 heures dans un lieu chaud. Après ce temps, on prend avec une pipette un essai du liquide clair, qu'on additionne d'un excès d'azotite de potasse neutralisé et filtré : on attend assez longtemps, pour voir si un précipité ne va pas se produire;

6° Si cela n'arrive pas, c'est que la précipitation est complète. Dans le cas contraire, on reverse l'essai dans la solution principale, on ajoute encore de l'azotite, on laisse reposer 24 heures, et l'on essaie à nouveau. Ce n'est qu'ainsi que l'on reconnait que tout le cobalt est précipité;

7° On filtre, et on lave à l'eau bouillante le précipité qui contient tout le cobalt;

8° On calcine dans une capsule tarée. On humecte les cendres refroidies avec de l'acide sulfurique, et l'on calcine à nouveau ;

9° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare, on multiplie le précipité par 0,483. Le produit fournit le cobalt ;

10° Le liquide qui contient le nickel est additionné de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque, puis d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

11° Le précipité de sulfure de nickel est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ;

12° On égoutte le filtre : on le calcine dans une capsule de platine tarée. On laisse refroidir les cendres : on les humecte légèrement d'un peu d'acide sulfurique et on laisse refroidir à nouveau ;

13° On pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, le poids du précipité est multiplié par 0,483. Le produit représente le nickel.

CHAPITRE NEUVIÈME.

ZINC.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DES MINERAIS DE ZINC.

---

§ I. Analyse des minerais de zinc.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 42.).

2 Liqueur titrée $\frac{N}{100}$ d'arsenite de soude (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. V, § I, p. 119.).

3. Solutions concentrées :

1° d'oxalate d'ammoniaque;

2° de chlorate de potasse;

3° de sulfhydrate d'ammoniaque.

4. Nitrate de potasse pur. Chlorure de potassium pur.

5. Acide nitrique fumant.

CORPS A DOSER.

Nota. Ces corps ne se trouvent pas toujours ensemble dans le même minerai. Cependant ils peuvent s'y trouver réunis. Aussi donnons nous la marche générale qui permet de les y doser, le cas échéant.

I. Insoluble.
II. Plomb.
III. Zinc.
IV. Oxyde de fer.
V. Chaux.
VI. Manganèse.
VII. Soufre.
VIII. Acide carbonique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 5 gr. du minerai pulvérisé, tamisé et porphyrisé au mortier d'agate, et desséché au préalable à l'étuve, à 100°—110° centigrades;

2° On les introduit dans un petit ballon de verre, avec un excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir;

3° On ajoute quelques grains de chlorate de potasse cristallisé (ou de solution concentrée de ce corps), afin de dégager du chlore naissant qui facilite l'attaque de la matière;

4° Lorsque la matière insoluble est totalement débarrassée de tout ce qui peut se dissoudre, on laisse refroidir un peu, on ajoute de l'eau distillée et l'on filtre;

5° On lave à l'eau bouillante, on calcine dans une capsule de platine tarée, on laisse refroidir et l'on pèse. Les liquides sont réunis et utilisés postérieurement;

6° Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids de l'insoluble pour 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du plomb.

1° Les liquides provenants de l'attaque précédente (Dosage I, n° 5) sont amenés au volume total d'un litre, dans un ballon non jaugé, à la température ordinaire;

2° Après agitation, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus;

3° On laisse déposer le précipité. Le plomb (quelquefois mélangé d'un peu de cuivre) est précipité à l'état de sulfure noir;

4° On filtre : on lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On fait égoutter le filtre;

5° On tare une capsule de *porcelaine* émaillée (1). On y introduit le filtre qui contient le sulfure et on grille la matière au rouge sombre;

6° On laisse refroidir. On humecte de quelques gouttes d'acide sulfurique pur et l'on calcine à nouveau;

7° On laisse refroidir et l'on pèse. Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids du précipité par 0,683. Le produit représente le plomb pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. de minerai en multipliant par 20.

III et IV. Dosages du zinc et de l'oxyde de fer.

1° Le liquide filtré, après séparation du plomb (Do-

(1) Lorsque l'on calcine un précipité dans une capsule de porcelaine, il se produit quelquefois, sous l'influence de la chaleur élevée un peu brusquement, des éclats qui diminuent le poids de la tare. On préfère, à cause de cela, peser d'abord la capsule avec le précipité calciné, puis nettoyer complètement la capsule, et la peser. Ce poids est compté comme tare.

sage II, n° 4), est d'abord neutralisé avec de l'ammoniaque, puis rendu fortement acide par l'acide chlorhydrique ;

2° On porte à l'ébullition, puis, à l'aide de quelques cristaux de chlorate de potasse, on peroxyde les métaux en dissolution : enfin, on chasse le chlore en excès par une ébullition prolongée ;

3° On laisse refroidir. On neutralise exactement avec de l'ammoniaque pure sans ajouter un excès de ce dernier corps, et l'on verse enfin du sulfhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante pour précipiter tout le fer et l'oxyde de zinc à l'état de sulfures ;

4° On filtre. On lave à l'eau froide, additionnée d'un peu de sulfhydrate. On calcine le précipité dans une capsule de *porcelaine* tarée. On laisse refroidir. On additionne la matière calcinée d'acide azotique fumant, à plusieurs reprises, pour chasser tout le soufre, et réduire le sulfure de fer à l'état d'oxyde. On calcine une dernière fois, et l'on pèse après refroidissement.

Nota. On peut faciliter l'opération en ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque avant le deuxième grillage.

5° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids du précipité représente l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer ensemble. On note ce poids ;

6° On dose l'oxyde de fer par le protochlorure d'étain. A cet effet, on fait dissoudre la totalité du précipité dans l'acide chlorhydrique. On introduit le tout dans un petit ballon, on ajoute un peu de chlorate à la dissolution bouillante et enfin on chasse tout le chlore par une ébullition *très prolongée ;*

7° On fait bouillir également dans un petit ballon de verre, 10 c. c. de la contre-liqueur de sulfate de cuivre, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique pur ;

8° On décolore les deux dissolutions à l'ébullition, à l'aide de protochlorure d'étain contenu dans une burette graduée ;

9° Faisant A le volume de cette liqueur employé à la décoloration de la liqueur de cuivre, et B le volume de la même liqueur employé à la décolo ration du fer, on a :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x représente l'oxyde de fer contenu dans l'essai, soit, dans le cas présent, l'oxyde de fer contenu dans 5 gr. de minerai;

10° On retranche le chiffre trouvé du total oxyde de zinc et oxyde de fer (Dosage III et IV, n° 5.);

11° La différence représente l'oxyde de zinc, chiffre qui, multiplié par 0,803, donne le zinc métallique pour 5 gr. (prise d'essai).

On ramène à 100 gr. en multipliant respectivement par 20 les chiffres trouvés pour le peroxyde de fer et pour le zinc.

V. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation du zinc, est d'abord porté à l'ébullition, et maintenu dans cet état jusqu'à ce qu'il ne reste plus trace d'hydrogène sulfuré;

2° On y ajoute un excès de solution d'oxalate d'ammoniaque, et l'on laisse bouillir pendant quelques temps;

3° On filtre le précipité : on lave à l'eau bouillante, et on l'égoutte;

4° On calcine au rouge sombre dans une capsule tarée, sans dépasser la température indiquée, afin de ne pas chasser l'acide carbonique du nouveau sel obtenu (carbonate). On pèse après refroidissement;

5° Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids du précipité obtenu par 0,56. Le produit représente la chaux pour 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VI. Dosage du manganèse.

1° On pèse exactement 5 gr. du minerai porphyrisé. On les attaque avec de l'acide azotique pur, dans un petit ballon à fond plat, en chauffant modérément;

2° Lorsque l'attaque est complète, on ajoute un peu d'eau distillée : puis, à l'ébullition, 4 gr. de bioxyde de plomb puce, exempt de manganèse ;

3° On laisse bouillir pendant deux minutes. On retire du feu. On ajoute encore 4 gr. de bioxyde de plomb puce, et on laisse refroidir à l'abri de la lumière ;

Nota. Si le liquide refroidi et reposé n'offre pas une teinte violette (acide permanganique), il est inutile de continuer l'opération : car dans ce cas, le minerai serait tout à fait exempt de manganèse.

4° On transvase la matière refroidie dans une éprouvette graduée de 250 c. c. On lave le ballon, en ayant soin de réunir les eaux de lavage au liquide contenu dans l'éprouvette : on emplit jusqu'au trait 250, avec de l'eau distillée ;

5° On agite pour rendre bien homogène, et l'on laisse reposer à l'abri de la lumière ;

6° Lorsque le dépôt est nettement formé, et que le liquide s'est éclairci, on prélève 100 c. c. avec une pipette graduée, à 2 traits de jauge ;

7° On les introduit dans un vase à titrer. On décolore avec la liqueur titrée $\frac{N}{100}$ d'arsenite de soude, contenue dans une burette graduée ;

8° Le volume de liqueur arsénicale employé, multiplié par 0,00027, indique le manganèse métallique contenu dans les 100 c. c. essayés, soit dans 2 gr. de minerai ;

9° On multiplie par 50, pour ramener à 100 gr. de minerai de zinc.

Nota. Si l'on veut calculer le résultat en bioxyde de manganèse, il faut multiplier le manganèse métallique par 1,582.

VII. Dosage du soufre.

1° On pèse 5 gr. de minerai porphyrisé. On les mélange intimement avec 20 gr. d'azotate et 10 gr. de chlorure de potassium pur, dans une capsule de platine ;

2° On fait fondre au moufle (Il ne doit pas se produire de déflagration tumultueuse.);

3° Après quelques minutes de fusion tranquille, on retire du feu et on laisse refroidir. On reprend alors par de l'eau acidulée avec un cinquième d'acide chlorhydrique;

4° On introduit la matière totale (dissoute ou insoluble, indistinctement), sans filtrer, dans un ballon jaugé de 250 c. c.;

5° Après refroidissement, on forme le volume indiqué, et l'on agite pour rendre bien homogène;

6° On filtre et l'on recueille 200 c. c. correspondants à 4 gr. de substance;

7° On porte ces 200 c. c. de liquide à l'ébullition, on y ajoute un excès de chlorure de baryum et l'on filtre;

8° On lave à l'eau bouillante. On égoutte le filtre, et on le calcine dans une capsule de platine tarée. On pèse après refroidissement;

9° Déduction faite de la tare, le poids du précipité est multiplié par 0,137. Le produit représente le soufre pour 4 gr. de matière.

On ramène à 100 en multipliant par 25.

VIII. Dosage de l'acide carbonique.

1° On pèse 2 gr. de matière pulvérisée;

2° On les place dans le petit ballon d'un appareil de Frésénius, dont nous avons indiqué l'usage plus haut (Voir aux analyses de ciment, Partie 1re; Livre 1er, Chap. IV, § II, page 107.);

3° La différence entre les deux pesées, avant et après, indique le poids d'acide carbonique contenu dans les 2 gr. de minerai.

On ramène à 100 en multipliant par 50.

CHAPITRE DIXIÈME.

ÉTAIN.

SOMMAIRE : I. ESSAI DE L'ÉTAIN MÉTALLIQUE. II. ANALYSE DES MINERAIS D'ÉTAIN.

§ I. Essai de l'étain métallique.

Réactifs nécessaires. — Corps à déterminer. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solutions concentrées :
1° de sulfocyanure d'ammonium ;
2° de ferrocyanure de potassium (jaune) ;
3° d'iodure de potassium.

2. Acide azotique pur. — Acide chlorhydrique pur.

CORPS A DÉTERMINER.

On dose l'étain :

On recherche le fer, le cuivre, le plomb, puis l'arsenic et l'antimoine.

MARCHE DE L'ANALYSE.

1° On pèse 1 gr. de matière en petits fragments ;

2° On fait l'attaque dans un petit ballon de verre, à l'aide d'acide azotique de 1,200 de densité. On chauffe légèrement ;

3° Lorsque l'attaque est terminée, on filtre. On conserve la liqueur pour les recherches suivantes ;

4° On lave le dépôt filtré, formé d'acide stannique, puis on le calcine dans une capsule de *porcelaine* tarée ;

5° On multiplie le poids d'acide stannique trouvé par 0,786 (après avoir fait la déduction de la tare).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 100 ;

6° La différence indique, *en bloc*, le taux des matières étrangères;

7° La solution nitrique est additionnée d'ammoniaque, afin de neutraliser aussi exactement que possible l'acide libre : puis elle est divisée en trois parties;

8° La première portion est additionnée de sulfocyanure de potassium. S'il se manifeste une coloration rouge, on peut, d'après l'intensité, évaluer grossièrement la quantité de fer dont on aura décelé l'existence;

9° La deuxième portion est additionnée de ferrocyanure jaune de potassium. S'il se forme un dépôt ou une coloration marron, c'est l'indice de la présence du cuivre. On évalue également approximativement la quantité de ce métal;

10° La troisième portion est additionnée d'iodure de potassium. S'il existe du plomb, il se produit un précipité jaune d'iodure de plomb, qui permet encore d'apprécier grossièrement la quantité de plomb existante;

11° On pèse 2 gr. de métal à analyser. On les met en digestion, *à froid*, pendant 48 heures, dans de l'acide chlorhydrique concentré;

12° Le dépôt noir, insoluble, qui résiste à la dissolution, est constitué par l'arsenic et par l'antimoine, plus rarement par un peu de bismuth;

13° On apprécie à peu près la valeur de ces impuretés.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE D'ÉTAIN.

Étain pur . . .	99,07
Impuretés . . .	0,93

On note les corps qui constituent les impuretés, en évaluant à peu près la proportion de chacun d'eux.

NOTA. S'il arrivait qu'un étain, annoncé comme pur, fut mélangé d'une notable quantité d'un métal étranger, on doserait ce métal étranger, en considérant l'échantillon à essayer comme un alliage. (Voyez les méthodes indiquées pour l'analyse des alliages, Partie 1re, Livre 2e, Chapitre XVII, § I et suivants.).

§ II. Analyse des minerais d'étain.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de protochlorure d'étain titrée, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chapitre II, § III, page 42.).

2. Acide sulfurique pur. Acide azotique pur. Acide chlorhydrique pur.

3. Solutions de :

1° chlorate de potasse (ou chlorate en cristaux) ;

2° chlorure de baryum.

4. Nitrate de potasse pur.—Chlorure de potassium pur.

5. Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Insoluble.
II. Étain.
III. Plomb et cuivre.
IV. Oxyde de fer.
V. Soufre.

MARCHE DE L'ANALYSE.

NOTA. On opère l'analyse sur le minerai broyé finement, tamisé, et desséché à 100°—110°.

I. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 4 gr. de matière bien mélangée et finement porphyrisée ;

2° On les attaque, dans un petit ballon, à l'aide d'acide chlorhydrique, à l'ébullition ;

3° On ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse : il se dégage du chlore à l'état naissant, lequel aide singulièrement à l'attaque ;

4° Celle-ci terminée, on ajoute un peu d'eau : puis on filtre;

5° On lave complètement à l'eau distillée, sans s'occuper du liquide filtré;

6° On calcine dans une capsule de platine tarée : on pèse après refroidissement;

7° Déduction faite de la tare, on connaît l'insoluble pour 4 gr. de matière. On multiplie le poids trouvé par 25 : le produit représente l'insoluble pour 100 gr.

II. Dosage de l'étain.

1° On pèse à nouveau 4 gr. de matière sèche finement porphyrisée;

2° On attaque dans un petit ballon par un mélange d'un tiers d'eau distillée et de deux tiers d'acide azotique pur;

3° L'étain et l'insoluble restent ensemble, le premier à l'état d'acide stannique et le second sans changement;

4° On lave à l'eau bouillante. Le liquide filtré et les eaux de lavage servent au dosage suivant;

5° La matière égouttée est calcinée dans une capsule de platine tarée;

6° On pèse après refroidissement. Le poids total, diminué du poids de la capsule, représente l'insoluble plus l'acide stannique fournis par 4 gr. de matière;

7° On retranche de ce poids total des deux substances le poids de l'insoluble trouvé précédemment (Dosage I, n° 7) pour 4 gr. de matière. La différence, multipliée par 0,786, fournit l'étain métallique pour 4 gr. On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

III. Dosage du plomb et du cuivre.

1° Le liquide filtré, après séparation de l'étain, additionné des eaux de lavage, est étendu de beaucoup d'eau;

2° On y fait passer, jusqu'à refus, un fort courant de gaz hydrogène sulfuré;

3° Le plomb et le cuivre sont précipités à l'état de sulfure. On filtre rapidement ;

4° On lave avec de l'eau bouillante, puis avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré et enfin on termine le lavage avec de l'eau froide ;

5° On calcine le précipité dans une capsule de *porcelaine* tarée. On humecte les cendres refroidies avec un peu d'acide sulfurique pur. On calcine à nouveau ;

6° On laisse refroidir et l'on pèse. Le poids du précipité, déduction faite de la tare de la capsule, représente le plomb (à l'état de sulfate) et le cuivre (à l'état d'oxyde). On note ce poids total ;

7° On introduit le précipité dans un petit ballon de verre, et l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. On nettoie la capsule avec ce même acide, et l'on ajoute ce liquide de lavage au liquide principal ;

8° On décolore alors le liquide bouillant par le protochlorure d'étain contenu dans une burette graduée ;

9° On fait bouillir d'autre part 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre avec un excès d'acide chlorhydrique, dans un petit matras. On décolore encore à l'ébullition à l'aide du protochlorure ;

10° Faisant A le volume de ce liquide employé pour titrer les 10 c. c. de contre-liqueur, et B celui employé à décolorer l'essai, x représente le poids d'oxyde de cuivre contenu dans la liqueur.

$$\frac{A}{0,125} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,125 \times B}{A}$$

11° On retranche le poids x trouvé, du poids total représentant le sulfate de plomb et l'oxyde de cuivre (n° 6). La différence représente le sulfate de plomb ;

12° On multiplie par 0,683. Le produit fournit le plomb métallique pour les 4 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25 ;

13° Le poids d'oxyde de cuivre trouvé, pour les 4 gr. de prise d'essai, qui est représenté par x dans l'équation, est multiplié par 0,8 ;

14° Le produit fournit le cuivre correspondant.

On ramène à 100 gr. de minerai en multipliant par 25.

IV. Dosage de l'oxyde de fer.

1° On fait bouillir la liqueur filtrée dont on a séparé le plomb et le cuivre, de façon à chasser complètement l'hydrogène sulfuré qui existe en dissolution ;

2° On ajoute, à la fin, un peu d'acide chlorhydrique, pour rendre légèrement acide, et un peu de solution de chlorate de potasse ;

3° On fait bouillir. On sature par de l'ammoniaque, qui précipite le fer à l'état d'oxyde ;

4° On filtre sur un tout petit filtre, et on lave à l'eau bouillante ;

5° On calcine dans une petite capsule de platine tarée ;

6° On laisse refroidir et l'on pèse. Déduction faite du poids de la capsule, on connaît, par différence, le peroxyde de fer contenu dans les 4 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

V. Dosage du soufre.

1° On pèse 5 gr. du minerai porphyrisé. On mélange dans une capsule de platine, avec 25 gr. de nitrate de potasse pur, et 10 à 12 gr. de chlorure de potassium ;

2° On recouvre avec une légère couche du même mélange, puis on fait fondre dans le moufle, et l'on maintient en fusion pendant quelques instants ;

3° On retire du feu : on laisse refroidir. On reprend par de l'eau acidulée à l'aide d'un cinquième d'acide chlorhydrique ;

4° On introduit le tout dans un ballon jaugé de 250 c. c. sans filtration préalable ;

5° On remplit au trait avec de l'eau distillée froide, et l'on a soin de bien agiter pour rendre parfaitement homogène;

6° On filtre 100 c. c. (soit l'équivalent de 2 gr. de matière). On acidule fortement avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès de chlorure de baryum et l'on fait bouillir.

7° On filtre le précipité de sulfate de baryte. On lave à l'eau distillée bouillante;

8° On calcine le précipité de sulfate de baryte dans une capsule de platine tarée.

On déduit le poids de la capsule du poids total, déterminé après refroidissement. La différence, multipliée par 0,137, donne la quantité de soufre pour 2 gr. de minerai.

On multiplie par 50 pour ramener à 100 gr. de matière.

CHAPITRE ONZIÈME.

ANTIMOINE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU RÉGULE D'ANTIMOINE. II. ANALYSE DES MINERAIS D'ANTIMOINE.

---

§ I. Essai du régule d'antimoine.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Acide tartrique cristallisé, pur.
2° Acide chlorhydrique pur.
3° Solution concentrée de chlorure de baryum.
4° Chlorate de potasse pur, cristallisé.

CORPS A DOSER.

I. Soufre.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage du soufre.

1° On pèse 4 gr. de régule pulvérisé;

2° On fait dissoudre dans un petit ballon de verre avec de l'acide chlorhydrique et l'on aide à la dissolution en ajoutant au liquide bouillant quelques cristaux de chlorate de potasse;

3° Lorsque tout est dissous, on ajoute une solution concentrée, préparée à l'avance, d'acide tartrique cristallisé pur;

4° On ajoute un peu d'eau. La liqueur doit être bien limpide. On l'acidule encore par l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir;

5° On ajoute un excès de chlorure de baryum : puis, tout le soufre étant précipité, à l'état de sulfate de baryte, on laisse déposer et l'on filtre;

6° On lave à l'eau distillée bouillante : puis on laisse égoutter le filtre, que l'on calcine dans une capsule de platine tarée;

7° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, le poids du sulfate de baryte, multiplié par 0,137, fournit le poids de soufre contenu dans les 4 gr. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

§ II. Analyse des minerais d'antimoine.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Liqueur de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.).

2° Acide chlorhydrique pur.

3° Chlorate de potasse (solution concentrée, ou cristaux).

CORPS A DOSER.

I. Insoluble.
II. Antimoine métallique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 4 gr. de matière finement pulvérisée ;

2° On attaque dans un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique. On fait bouillir ;

3° On ajoute, à l'ébullition, un peu de solution de chlorate de potasse, pour peroxyder et attaquer la matière. S'il fallait trop de solution, on pourrait mettre quelques cristaux de chlorate cristallisé ;

4° Lorsque la matière est totalement attaquée, on laisse refroidir. On filtre sur un filtre de petite dimension ;

5° On recueille la solution dans un ballon jaugé de de 200 c. c. — On lave à l'eau bouillante : on parfait, à froid, le volume convenu, qu'on agite bien, et que l'on garde pour l'opération suivante ;

6° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée. On pèse après refroidissement ;

7° Le poids total, diminué du poids de la capsule, est égal au poids de l'insoluble pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

II. Dosage de l'antimoine.

1° On mesure 10 c. c. de liqueur de cuivre. On les introduit, avec un excès d'acide chlorhydrique, dans un petit ballon de verre, et l'on fait bouillir ;

2° On décolore exactement, à l'ébullition, avec une liqueur titrée de protochlorure d'étain que l'on verse à l'aide d'une burette graduée ;

3° Après avoir noté le volume de protochlorure employé, on mesure exactement 20 c. c. de la liqueur filtrée, (Dosage I, n° 5) et amenée à 200 c. c. ;

4° On introduit cette prise d'essai (qui correspond à 0 gr. 4 de matière) dans le petit ballon où se trouvent les 10 c. c. de liqueur de cuivre décolorés ;

5° On fait bouillir. On peroxyde le tout à l'ébullition, au moyen de chlorate de potasse, et l'on chasse le chlore par une ébullition très prolongée ;

6° On verse encore du protochlorure d'étain à l'aide de la burette, jusqu'à décoloration nette ;

7° On retranche du volume total de protochlorure employé, dans cette seconde opération, le volume de ce liquide employé pour décolorer la liqueur de cuivre. La différence représente le volume de protochlorure correspondant à l'antimoine ;

8° Faisant A le protochlorure employé pour décolorer les 10 c. c. de sulfate de cuivre et B le volume de cette liqueur correspondant à l'antimoine, on aura :

$$\frac{A}{0{,}096} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0{,}096 \times B}{A}$$

x représente l'antimoine métallique contenu dans 0 gr. 4 de minerai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 250.

CHAPITRE DOUZIÈME.

CUIVRE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU SULFATE DE CUIVRE. II. ANALYSE DES MINERAIS DE CUIVRE.

---

§ I. Essai du sulfate de cuivre.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1° Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Sulfate de fer (à 5 aq.).
II. Sulfate de cuivre (à 5 aq.).

I. Dosage du sulfate de fer.

1° On pèse 5 gr. de matière finement pulvérisée, et on les fait dissoudre dans de l'eau distillée tiède (100 à 120 c. c.);

2° On ajoute un assez grand excès d'ammoniaque pure, qui précipite le fer à l'état d'oxyde, et retient en dissolution le cuivre, en donnant à la liqueur une belle couleur bleue;

3° On filtre et on lave à l'eau bouillante. On égoutte le filtre et on le calcine dans une capsule de platine tarée;

4° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît l'oxyde de fer provenant des 5 grammes de prise d'essai;

5° On ramène à 100 gr. en multipliant par 25 : puis ce dernier chiffre trouvé, multiplié lui-même par 3,06, fournit le sulfate à 5 équivalents d'eau, correspondant.

II. Dosage du sulfate de cuivre.

1° On pèse 2 gr. de matière finement pilée, que l'on introduit dans une capsule tarée;

2° On calcine fortement la matière, jusqu'à ce qu'elle soit devenue totalement noire;

3° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids du résidu par 50, pour rapporter de suite à 100 gr. de matière;

4° On calcule alors l'oxyde de fer contenu dans le sulfate dosé, pour 100 gr. de matière (Dosage I, n° 5), en multipliant ce chiffre par 0,3265;

5° On déduit le produit trouvé du résidu grillé (n° 3 de cette opération) calculé pour 100 gr.

La différence fournit l'oxyde de cuivre, lequel, multiplié par 0,800, donne le cuivre métallique correspondant.

Ce dernier chiffre, multiplié par 3,93, donne le sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau, contenu dans 5 gr. de matière normale.

§ II. Analyse des minerais de cuivre.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de protochlorure d'étain, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (V. Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.);

2. Acide chlorhydrique pur. Ammoniaque pure. Acide sulfurique pur. Acide nitrique pur;

3. Azotate de potasse pur. Chlorure de potassium pur.

4. Solutions de : 1° chlorure de baryum;
2° chlorate de potasse;
3° de sulfhydrate d'ammoniaque;

5. Liqueur titrée d'iode $\frac{N}{10}$ (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 23.).

6. Solution d'empois d'amidon (V. Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage IX, n° 3, note.).

CORPS A DOSER.

I. Insoluble.
II. Cuivre et antimoine.
III. Plomb.
IV. Oxyde de fer et zinc.
V. Soufre.
VI. Arsenic.

NOTA. Il est bon de s'assurer avant l'analyse, par un essai préalable, s'il existe de l'antimoine et du zinc dans la matière essayée. Ces corps ne se trouvent pas toujours dans les minerais de cuivre, et cependant il en est où ils existent en quantité importante.

Pour se rendre compte de la présence de ces corps, on se reportera à la marche qualitative indiquée à la fin de la première partie, livre second, de cet ouvrage, au chapitre XVII.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 5 gr. de minerai broyé, finement pulvérisé, tamisé, et enfin porphyrisé, pour le réduire en poudre impalpable;

2° On calcine dans une capsule de *porcelaine*, pour enlever la plus grande partie possible du soufre et de l'arsenic;

3° On introduit la matière grillée et refroidie dans un petit ballon de verre;

4° On l'attaque par l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, et l'on ajoute peu à peu du chlorate de potasse, jusqu'à ce que l'attaque soit complète;

5° On laisse refroidir et l'on filtre. On conserve le liquide filtré, pour les dosages suivants;

6° On lave à l'eau bouillante. On égoutte le filtre, et on le calcine dans une capsule de platine tarée. On laisse refroidir et l'on pèse.

Abstraction faite de la tare de la capsule, le poids du résidu pesé représente l'insoluble pour 5 gr. de minerai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du cuivre et de l'antimoine.

1° La liqueur filtrée, après séparation de l'insoluble (Dosage I, n° 5), est étendue d'eau, de façon à former 1 litre environ. On chauffe à 70° ou 80° centigrades;

2° On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à refus;

3° On précipite ainsi à l'état de sulfures le cuivre, le plomb et l'antimoine, et peut-être un peu d'arsenic, si le grillage préalable n'a pas tout enlevé;

4° On filtre le précipité, qu'on lave à froid à l'aide d'une dissolution d'hydrogène sulfuré;

5° On égoutte le filtre. On le calcine dans une capsule de *porcelaine* tarée. Le sulfure d'arsenic se trouve alors complètement volatilisé;

6° On laisse refroidir. On ajoute alors environ 2 c. c. d'acide nitrique fumant, puis on évapore avec précaution pour éviter les pertes par projection, enfin, on calcine pour chasser les composés nitreux;

7° On laisse refroidir : on humecte la matière d'acide sulfurique pur, et l'on calcine une dernière fois. Enfin on pèse la matière froide. Le poids total, diminué de celui de la tare, représente le plomb, à l'état de sulfate, plus le cuivre, à l'état d'oxyde, et l'antimoine, à l'état d'acide antimonique;

8° On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique. A l'aide d'une spatule de platine ou d'un gros fil de ce métal, on détache la matière de la capsule, et l'on introduit le tout dans un petit ballon de verre. On fait bouillir, et l'on attaque la matière avec le chlorate de potasse;

9° On chasse tout le chlore par une ébullition prolongée, après attaque de toute la matière;

10° D'autre part, on fait bouillir dans un petit matras 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre avec un excès d'acide chlorhydrique;

11° On décolore à l'ébullition avec le protochlorure d'étain, que l'on verse à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes;

12° On décolore de la même façon la liqueur d'essai. On note exactement, dans chacun des cas, le volume exact de liqueur titrée employé;

13° On fait alors passer dans la liqueur d'essai décolorée (qu'on laisse refroidir au préalable) un courant d'air, pendant 3 heures environ (1).

Cette opération a pour but de peroxyder le cuivre, sans peroxyder la moindre trace de l'antimoine (2).

14° On fait bouillir : puis on décolore par le protochlo-

(1) On peut se servir à cet effet d'une de ces trompes soufflantes dont on trouve maintenant dans le commerce une foule de modèles très perfectionnés.

(2) C'est à Fr. Weil que l'on doit cette élégante méthode de dosage à l'aide du protochlorure d'étain titré.

rure d'étain. On note enfin le volume de ce liquide employé dans cette dernière opération.

On procède alors aux calculs : a). Le volume de protochlorure employé pour décolorer les 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre étant représenté par A : celui qui a été utilisé à la décoloration de la liqueur d'épreuve traitée par la courant d'air (n° 14) étant représenté par B, on aura, pour le cuivre :

$$\frac{A}{0,1} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,1 \times B}{A}$$

x égale le cuivre contenu dans 5 gr. de minerai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

b). Représentant par A le volume de protochlorure nécessaire pour décolorer 10 c. c. de contre-liqueur de cuivre, et par C le volume de ce liquide employé pour l'antimoine (lequel est représenté par la totalité du volume employé dans le premier titrage (n° 12,) diminué du volume utilisé pour le cuivre seul (n° 14), on a, pour l'antimoine :

$$\frac{A}{0,096} = \frac{C}{x} \qquad x = \frac{0,096 \times C}{A}$$

x égalera l'antimoine contenu dans 5 gr. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage du plomb.

1° Calculer le cuivre trouvé pour 5 gr. (Dosage II, calcul a) en oxyde de cuivre, en multipliant par 1,25 ;

2° Calculer l'antimoine trouvé pour 5 gr. de matière (Dosage II, calcul b) en acide antimonique, en multipliant par 1,262 ;

3° Additionner ces deux produits, et les retrancher du poids trouvé (Dosage II, n° 7) pour la totalité du cuivre, antimoine et plomb ;

4° Multiplier la différence obtenue par 0,683. Le produit fournira le plomb métallique de 5 gr. de minerai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

IV. Dosage du peroxyde de fer et du zinc.

1° La liqueur filtrée, dont on a séparé le précipité produit par l'hydrogène sulfuré, est additionnée d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque;

2° Le fer et le zinc, s'il y en a, sont précipités à l'état de sulfures;

3° On recueille le précipité, et on le lave avec de l'eau froide chargée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque;

4° On égoutte le filtre, et l'on calcine dans une capsule de *porcelaine* tarée. On ajoute un peu d'acide azotique fumant, et l'on procède à une seconde calcination;

5° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare, on a le poids d'oxyde de fer et d'oxyde de zinc, ensemble;

6° On reprend la matière pesée par l'acide chlorhydrique. On introduit le tout dans un petit ballon, on fait bouillir. On peroxyde avec quelques cristaux de chlorate de potasse, et l'on chasse tout le chlore par une ébullition prolongée;

7° On fait bouillir 10 c. c. de liqueur de sulfate de cuivre avec un excès d'acide chlorhydrique;

8° On décolore cette liqueur, bouillante, avec le protochlorure d'étain;

9° On décolore également de la même manière la liqueur d'essai contenant le fer;

10° Faisant A le volume de liqueur employé pour les 10 c. c. de liqueur de sulfate de cuivre, et B le volume employé pour la liqueur contenant le fer, on aura :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x représente le fer (peroxyde) contenu dans les 5 gr. de prise d'essai;

11° On retranche ce chiffre trouvé du poids total représentant l'oxyde de fer et l'oxyde de zinc (n° 5);

12° La différence représente l'oxyde de zinc pour 5 gr. de minerai. On multiplie par 0,803. Le produit fournit le zinc métallique.

On rapporte les dosages à 100 gr. de minerai, en multipliant respectivement par 20 les deux chiffres trouvés (peroxyde de fer et zinc métallique).

V. Dosage du soufre.

1° On pèse 10 gr. de minerai porphyrisé. On les mélange intimement avec 20 grammes de nitrate de potasse pur et 10 gr. de chlorure de potassium pur;

2° On introduit ce mélange dans une capsule de platine. On recouvre d'un peu de nitrate, mélangé d'un tiers de chlorure, et l'on porte au moufle, pour faire fondre la matière;

3° On laisse quelques instants en fusion, puis on retire la capsule du feu, et on laisse refroidir;

4° On reprend par de l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide chlorhydrique;

5° On introduit le tout, sans filtrer, dans un ballon jaugé de 250 c. c. et l'on agite pour compléter la dissolution des parties solubles;

6° On remplit alors jusqu'au trait, à l'aide d'eau distillée froide;

7° On agite pour rendre homogène, et l'on filtre;

8° On prélève 100 c. c. (équivalents à 4 gr. de matière) pour y doser le soufre. Le reste est mis à part pour le dosage de l'arsenic;

9° Les 100 c. c. sont additionnés d'acide chlorhydrique, puis d'un excès de chlorure de baryum. On porte à l'ébullition;

10° On filtre. On lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne précipite plus par une solution étendue de sulfate de soude;

11° On calcine dans une capsule de platine tarée : on pèse après refroidissement.

Déduction faite de la tare de la capsule, le poids de matière trouvé est multiplié par 0,137. Le produit représente le soufre contenu dans 4 gr. de minerai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

VI. Dosage de l'arsenic.

1° On mesure encore exactement 100 c. c. de la liqueur qui a servi à doser le soufre (Dosage V, n° 8.);

2° On l'étend fortement, dans un ballon d'un litre, et l'on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour aciduler;

3° On chauffe à 70° ou 80° centigrades, et l'on fait passer dans la liqueur tiède un courant d'hydrogène sulfuré;

4° L'arsenic se précipite à l'état de sulfure. On le recueille sur un filtre, et on lave à l'eau distillée froide;

5° On transporte l'entonnoir sur un petit ballon de verre, d'une contenance de 100 à 150 c. c. environ. On dissout alors, à l'aide d'ammoniaque pure, le sulfure d'arsenic resté sur le filtre (ce réactif ne dissout pas les autres sulfures métalliques qui peuvent se trouver mélangés au corps cherché);

6° Le sulfure d'arsenic étant dissous, on lave un peu le filtre à l'eau ammoniacale;

7° On neutralise *très exactement* la liqueur alcaline par de l'acide acétique;

8° On renverse le tout dans un verre cylindrique à titrer. On y ajoute un peu de solution d'empois d'amidon, puis de l'eau;

9° A l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'iode dans la liqueur, jusqu'à ce qu'elle prenne bien uniformément la teinte bleue d'iodure d'amidon;

10° Le volume de liqueur titrée employé, multiplié par 0,00021, indique, pour les 100 c. c. de liquide d'essai, la quantité d'arsenic existante.

Cette prise d'essai correspondant à 4 gr., on multiplie par 25 pour rapporter l'analyse à 100 gr. de minerai.

CHAPITRE TREIZIÈME.

PLOMB.

SOMMAIRE : I. ESSAI DE LA CÉRUSE. II. ANALYSE DES PEINTURES GRISES. III. ESSAI DU MINIUM POUR LA VERRERIE. IV. ESSAI DES MINERAIS DE PLOMB.

§ I. Essai de la céruse.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Benzine rectifiée.
2. Charbon de bois pulvérisé.
3. Carbonate de soude pur et sec.

CORPS A DOSER.

Dans la céruse broyée à l'huile :

I. Huile.
II. Carbonate de plomb.

Dans la céruse sèche :

I. Carbonate de plomb.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage de l'huile.

1° On pèse 10 gr. de matière. On introduit cet essai dans un verre à expérience avec 100 à 120 c. c. de benzine rectifiée ;

2° On agite fortement, puis on laisse reposer ;

3° On filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même nature et de même poids l'un dans l'autre), en décantant seulement le liquide reposé ;

4° On reprend une seconde fois par 100 ou 120 c. c.

de benzine rectifiée et l'on décante encore comme la première fois, après une digestion suffisante ;

5° On recommence une fois encore, et l'on fait passer tout l'insoluble sur le filtre ;

6° On laisse égoutter, et l'on dessèche à 100°—110° ;

7° On pèse la matière lorsqu'elle ne perd plus, à cette température. La différence avec 10 gr. (prise d'essai) indique la quantité d'huile contenue dans ce poids de matière normale;

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

Nota. Conserver la matière sèche pour l'opération suivante.

II. Dosage du carbonate de plomb.

1° La matière sèche provenant du dosage précédent (n° 7, Nota), ou s'il s'agit de céruse sèche, 10 gr. de matière bien pesée exactement, sont mélangés intimement avec 30 gr. de carbonate de soude pur et sec et 5 gr. de charbon de bois finement pulvérisé et tamisé ;

2° Le mélange est introduit dans un creuset de terre (n° 3, Payen). On recouvre le tout d'un peu de sel marin fondu (une couche d'un demi-centimètre environ suffit) ;

3° On porte le creuset, muni de son couvercle, dans un bon feu de forge : on fait fondre la matière, en poussant assez vigoureusement le feu ;

4° On donne un bon *coup de feu*, après un fort quart-d'heure de chauffe.

On rassemble ainsi le culot de plomb fondu;

5° On retire le creuset du feu : on laisse refroidir. On casse le creuset. On détache le culot de plomb, et on l'aplatit, afin de le nettoyer;

6° On pèse le culot obtenu.

Le poids de ce dernier, multiplié par 1,289, fournit la quantité de carbonate de plomb contenue dans 10 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

§ II. Analyse des peintures grises.

Nota. Nous choisissons de préférence la peinture grise, qui contient un assez grand nombre de substances diverses. La marche indiquée pourrait guider dans les cas analogues, ordinairement moins compliqués.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).
2. Benzine rectifiée.
3. Solutions concentrées :
   1° d'oxalate d'ammoniaque;
   2° de sulfhydrate d'ammoniaque.
4. Acide azotique pur. Acide sulfurique pur.
5. Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Huile et essence.
II. Insoluble (sulfate de baryte, silice ou silicates, etc.) et noir de fumée.
III. Carbonate de plomb.
IV. Oxyde de fer et oxyde de zinc.
V. Carbonate de chaux.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'huile et de l'essence.

1° On pèse 20 gr. de matière normale. On y ajoute, dans un verre à analyse, 100 ou 125 c. c. de benzine rectifiée;

2° On agite fortement, de façon à dissoudre l'huile, et, après digestion suffisante, on filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre) en ayant soin de faire tomber sur le filtre la matière dissoute;

3° On recommence deux fois le même traitement, afin d'épuiser toute la matière grasse : enfin, on fait tomber l'insoluble sur le filtre, en évitant toute perte de matière ;

4° On dessèche le double filtre et son contenu à l'étuve, à la température de 100°—110°. Lorsque la matière ne perd plus de poids, on laisse refroidir, et l'on pèse ;

5° La perte constatée (on a opéré sur 20 gr.) est multipliée par 5. Le produit représente l'huile et l'essence contenues dans 100 gr. de peinture.

II. Dosage de l'insoluble et du noir de fumée.

1° La matière séchée, après traitement par la benzine, est détachée du double filtre, avec précaution, pour éviter les pertes, et traitée dans un ballon de verre par l'acide nitrique étendu et chaud ;

2° Lorsque toute la partie soluble est attaquée, on filtre sur un double filtre taré (le même, s'il n'est pas détérioré, qui a servi au dosage précédent : de cette façon, les parcelles de matière qui y adhéreraient encore rentreraient dans l'analyse.) ;

3° On lave à l'eau bouillante. — Les liquides filtrés sont ultérieurement utilisés ;

4° La matière lavée est reportée à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids ;

5° On pèse la matière sèche. Le poids constaté est égal à l'insoluble, plus le noir de fumée ;

6° On calcine le filtre *intérieur* et son contenu dans une capsule de platine tarée.

Le noir de fumée est calciné : on doit obtenir un résidu blanc, ou du moins presque blanc ;

7° On pèse. Déduction faite du poids de la capsule, on connaît la teneur en insoluble, pour 20 gr. de peinture.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5 ;

8° Le poids de l'insoluble pour 20 gr. (n° 7) étant retranché du chiffre trouvé plus haut (même dosage n° 5)

donne par différence le poids de noir de fumée contenu dans 20 gr. de peinture.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

III. Dosage du carbonate de plomb.

1° La liqueur filtrée, après l'attaque par l'acide azotique (dosage précédent), est amenée à peu près au volume d'un litre, à l'aide d'eau distillée;

2° On chauffe à 70° ou 80° et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à refus;

3° Le sulfure de plomb précipité est filtré et lavé avec une dissolution aqueuse de gaz hydrogène sulfuré;

4° On laisse égoutter le filtre. On calcine dans une petite capsule de porcelaine tarée;

5° On ajoute aux cendres refroidies de l'acide azotique fumant : on calcine à nouveau;

6° On laisse refroidir. On humecte avec un peu d'acide sulfurique pur, et l'on calcine une dernière fois;

7° On laisse refroidir : on pèse. Le poids du précipité, abstraction faite du poids de la tare, est multiplié par 0,881. La produit représente le carbonate de plomb pour les 20 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

IV. Dosage des oxydes de fer et de zinc.

1° La liqueur filtrée, après séparation du plomb, est additionnée d'ammoniaque puis de sulfhydrate d'ammoniaque en excès;

2° On filtre le précipité qui contient les oxydes de fer et de zinc, à l'état de sulfures;

3° On lave à l'eau chargée de sulfhydrate : puis on égoutte le filtre, et on le calcine dans une capsule de *porcelaine* tarée (1);

(1) On fera bien, après une première calcination, d'ajouter aux cendres refroidies de l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que toute la matière en soit bien humectée, de calciner à nouveau, et finalement d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque. Calciner une dernière fois, et peser.

4° La calcination étant complète, on pèse après refroidissement. Le poids trouvé, déduction faite de la tare de la capsule, donne (pour 20 gr. de prise d'essai) la teneur en oxyde de fer et oxyde de zinc, ensemble ;

5° On reprend, dans un petit ballon de verre, par de l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir ;

6° A l'ébullition, on ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse pour oxyder le fer, et l'on chasse l'excès de chlore en faisant longuement bouillir ;

7° D'autre part, on fait bouillir dans un petit ballon de verre 10 c. c. de liqueur de sulfate de cuivre avec un excès d'acide chlorhydrique ;

8° On verse du protochlorure d'étain, à l'aide d'une burette, dans la dissolution cuivrique, jusqu'à décoloration. On note le volume de protochlorure employé ;

9° On décolore de la même façon la liqueur de fer. On note encore le volume de liqueur utilisé ;

10° Faisant A le chiffre trouvé comme quantité employée pour la décoloration du cuivre, et B celui qui a servi à la décoloration du fer, on aura :

$$\frac{A}{0,126} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,126 \times B}{A}$$

x est égal au peroxyde de fer, pour les 20 gr. de peinture ;

11° Ce chiffre, retranché du total trouvé précédemment (n° 4) pour le fer (oxyde) et le zinc (oxyde), indique la teneur de ce dernier corps pour 20 gr.

On ramène à 100 gr. de peinture, en multipliant respectivement par 5 les deux chiffres obtenus.

V. Dosage du carbonate de chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation des sulfures de fer et de zinc, est porté à l'ébullition, jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré soit chassé ;

2° On ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique, puis du chlorate de potasse à l'ébullition ;

3° Lorsque tout ce gaz est chassé, et que la liqueur est

devenue bien limpide, on neutralise avec de l'ammoniaque en excès, de façon à alcaliniser bien nettement la liqueur : enfin on y ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque.

4° On fait bouillir. On laisse déposer le précipité : enfin on filtre ;

5° On lave à l'eau bouillante. Puis on égoutte et l'on calcine modérément dans une capsule de platine tarée.

Il faut avoir soin de maintenir la température au rouge sombre, sans dépasser ce point, afin de ne pas chasser une partie de l'acide carbonique du nouveau sel formé (carbonate);

6° On pèse après complet refroidissement.

Déduction faite du poids de la capsule, on connaît le carbonate de chaux contenu dans 20 gr. de peinture.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

§ III. Essai du minium pour la verrerie.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution de sulfocyanure de potassium (ou d'ammonium).
2. Acide azotique pur Ammoniaque pure.
3. Solution concentrée de sucre blanc (ou de sirop de glucose).

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Dosage de l'insoluble (dans l'acide azotique).
II. Recherche du fer.
III. Recherche du cuivre.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage de l'insoluble (dans l'acide azotique).

1° On pèse 5 gr. de minium à essayer. On les introduit, avec de l'acide azotique étendu d'eau (2/3 d'acide, 1/3 d'eau), dans un petit matras;

2° On ajoute un peu de sirop de sucre ou de glucose, et l'on chauffe jusqu'à complète disparition de la matière rouge ;

3° On filtre, s'il y a une partie insoluble. Dans ce cas, on lave à l'eau bouillante, et l'on calcine le filtre dans une capsule de platine tarée (1). On pèse après refroidissement;

4° Le poids trouvé, diminué de la tare de la capsule, représente l'insoluble pour 5 gr. On multiplie par 20 afin de ramener à 100 gr.

Nota. On conserve la liqueur azotique pour les essais subséquents.

II. Recherche du fer.

1° La solution azotique (Dosage I, n° 3 et nota) est neutralisée aussi exactement que possible par l'ammoniaque;

2° On y ajoute alors quelques centimètres cubes d'une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium ;

3° S'il se produit une coloration rouge sang, c'est l'indice de la présence du fer.

III. Recherche du cuivre.

1° On pèse 50 grammes de minium, et on les met en digestion pendant 48 heures dans 50 c. c. d'ammoniaque pure.

Le cuivre, s'il y en a, se dissout dans l'alcali, auquel il communique une teinte bleue caractéristique.

Nota. Le minium qui contient du fer ou du cuivre ne peut être utilisé dans la fabrication du verre blanc.

On doit donc tenir grand compte de la présence de ces deux métaux, quand on la constate dans ce produit.

---

(1) Ou mieux de porcelaine : car il peut se trouver une parcelle de plomb par suite de lavage insuffisant, et la capsule de platine pourrait être endommagée.

§ IV. Essai des minerais de plomb.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Carbonate de soude pur et anhydre.
2. Azotate de potasse pur, et chlorure de sodium fondu.
3. Coupelles en poudre d'os (d'un poids de 65 à 70 gr.).

CORPS A DOSER.

I. Plomb.
II. Argent.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage du plomb.

1° On mélange intimement 20 gr. de minerai pulvérisé avec 60 gr. de carbonate de soude anhydre et 6 gr. d'azotate de potasse;

2° On introduit le mélange dans un creuset de Hesse. On le couvre avec une couche de $0^{m}008$ d'épaisseur de chlorure de sodium fondu;

3° On porte au rouge blanc dans une forge, afin d'arriver à une fusion complète des scories;

4° On laisse refroidir très lentement, on casse le creuset, on aplatit le culot de plomb, afin de le nettoyer, et on le pèse.

Le poids du plomb, multiplié par 5, indique le poids de ce métal, pour 100 gr. de minerai.

II. Dosage de l'argent.

1° On fait rougir au rouge blanc le moufle du laboratoire;

2° On y introduit une coupelle en poudre d'os, et l'on attend qu'elle soit au rouge vif;

3° On y introduit alors, à l'aide d'une pince, le culot de plomb, qui contient tout l'argent. — Le métal entre en

fusion rapidement, ce qui est une bonne condition de réussite;

4° Si le fourneau est suffisamment chaud, la surface du plomb fondu se met rapidement en mouvement;

5° Si cela n'arrivait pas, on placerait quelques charbons rouges devant l'ouverture du moufle. Le *départ* effectué, on retire les charbons et l'on ferme la porte du moufle.

La difficulté de l'opération consiste à effectuer le *départ* du bouton à la température strictement suffisante : car si l'essai est trop chauffé, la litharge entraine un peu d'argent dans la coupelle : d'autre part, il faut chauffer suffisamment pour que le plomb soit absorbé, ce qui cesserait de se produire si la température s'abaissait trop.

Quand l'opération marche bien, on voit sortir du milieu de l'essai des vapeurs de plomb qui s'élèvent en serpentant jusqu'au milieu du moufle et il se forme, sur le bord de la coupelle chauffée au rouge brun, un cercle de très petits cristaux d'oxyde de plomb. Si la fumée de plomb disparait immédiatement au-dessus de la coupelle, si celle-ci est au rouge vif, et s'il ne se forme pas de ces petits cristaux de litharge, c'est que la température est trop élevée. — Si la fumée de plomb s'élève jusqu'à la voute du moufle, et si les bords de la coupelle paraissent brun-foncé, la température est trop basse, et l'essai se solidifie facilement;

6° Vers la fin de l'opération, on élève à nouveau la température, parce que le bouton métallique devient d'autant moins fusible que la proportion de plomb diminue, et aussi parce que les dernières traces de litharge ne sont absorbées qu'à une température assez élevée. Mais il ne faut donner plus de chaleur que peu à peu et avec précaution, sans fondre les petits cristaux du bord de la coupelle.

Enfin les dernières traces d'oxyde de plomb disparaissent sur la surface du métal : les couleurs irisées se dissipent, et le bouton d'argent apparait dans toute sa pureté. On dit alors qu'il produit *l'éclair;*

7° On laisse refroidir lentement, pour éviter la projection d'argent (rochage).

Le bouton doit être parfaitement brillant, d'un beau blanc d'argent.

On doit pouvoir le détacher facilement de la coupelle avec une petite pince, et la partie qui touche la coupelle doit être blanche et pure, sans cependant avoir de brillant : mais nettoyée avec une petite brosse, elle doit avoir l'aspect de l'argent mat;

8° Après nettoyage du bouton, on le pèse.

On ramène à 1000 parties de minerai en multipliant par 50 (1).

CHAPITRE QUATORZIÈME.

MERCURE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DU VERMILLON. II. ESSAI DES MINERAIS DE MERCURE.

§ I. Essai du vermillon.

Réactifs nécessaires. — Corps à déterminer. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide chlorhydrique pur.

CORPS A DÉTERMINER.

I. Sulfure de mercure volatil.
II. Résidu fixe.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage du sulfure de mercure volatil.

1° Peser 5 gr. de vermillon dans un creuset de porcelaine taré au préalable;

(1) Les dosages d'argent se rapportent à 1000 parties de matière essayée, à cause de leur faible teneur.

2° Calciner au rouge vif pour volatiliser tout le vermillon;

3° Laisser refroidir, et peser à nouveau.

Déduction faite de la tare de la capsule, la différence du poids trouvé avec 5 gr. indique le sulfure de mercure primitivement contenu dans les 5 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Évaluation du résidu fixe.

1° La différence du poids trouvé dans le dosage précédent avec 100 gr. fournit le résidu fixe.

§ II. Essai des minerais de mercure.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Chaux sodée en grains, et pulvérisée (2 grosseurs).

CORPS A DOSER.

I. Mercure métallique.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage du mercure métallique.

1° On pèse 20 gr. de minerai riche, ou 100 gr. de minerai pauvre. (On peut, au seul poids de la matière, juger approximativement de sa richesse. L'aspect du minerai aide aussi singulièrement à reconnaître l'état de pureté de la substance.);

2° On mélange cette prise d'essai avec de la chaux sodée en poudre très fine, de telle sorte que le volume total du mélange n'occupe qu'environ 40 ou 50 c. c.;

3° On ferme alors à la lampe d'émailleur un des bouts d'un tube de verre vert ayant 65 ou 70 centimètres de longueur : on étire l'autre extrémité, et l'on fait décrire à la pointe un angle de 45° environ. — L'extrémité étirée doit

avoir environ 7 à 8 centimètres de longueur. A l'aide d'un trait de lime on la coupe à l'endroit voulu. La pointe, coupée en cet endroit, doit présenter une ouverture suffisante pour permettre l'introduction du mélange de minerai et de chaux sodée ;

4° On met alors dans le tube la totalité de la substance, on *lave* le mortier où s'est effectué le broyage avec de la chaux sodée pure, en poudre ;

5° Enfin, on introduit le tube dans une gouttière de clinquant, afin que la partie supérieure du tube soit libre, ce qui permet de suivre l'opération, et l'on met le tout sur une grille à gaz ;

6° L'extrémité du tube, restée ouverte, plonge de quelques millimètres dans une capsule d'eau distillée ;

7° On chauffe graduellement la matière, qui finit par se volatiliser, et le mercure se réunit dans l'eau ;

8° On chauffe jusqu'à ce que toute la matière soit décomposée. On retire alors le tube, et l'on éteint le gaz ;

9° On décante l'eau qui se trouve au-dessus du mercure, on sèche celui-ci à l'aide de papier buvard, et on le pèse ;

On ramène à 100 gr. de matière en multipliant par 5 (si l'on a opéré sur 20 gr. de minerai).

CHAPITRE QUINZIÈME.

ARGENT.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DES MINERAIS D'ARGENT.

---

§ I. Analyse des minerais d'argent.

Les minerais d'argent contiennent ordinairement très peu de ce métal. Ce sont des sulfures naturels de plomb, d'antimoine ; ou bien la blende, la galène, le cuivre gris, le cuivre pyriteux, etc.

Cependant il existe de rares gisements plus riches de chlorure, d'iodure, de sulfure d'argent, ou de sulfo-arséniure.

De là une manière un peu différente de rechercher la quantité d'argent contenue dans les minerais : mais la différence porte principalement sur le poids de matière à essayer.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Borate de soude fondu.
2. Litharge pure.
3. Charbon de bois pulvérisé.
4. Nitrate de potasse pur.

CORPS A DOSER.

I. Argent.

NOTA. C'est seulement la teneur en métal précieux que l'on cherche à connaître. Pour cela, il est nécessaire de faire passer tout l'argent dans un culot de plomb. C'est seulement sur la préparation de ce culot que nous aurons à nous apesantir.

MARCHE DE L'ANALYSE.

1. Dosage de l'argent.

1° On pèse un poids variable de 10 à 100 gr. suivant la teneur probable du minerai.

A. S'il s'agit d'un minerai contenant 1 à 2 pour cent de chlorure d'argent, on emploie 10 gr. de minerai, mélangés avec 40 gr. de carbonate de soude, 15 gr. de borax, 100 gr. de litharge et 1 gr. de charbon de bois.

Le culot sera d'un poids de 30 gr. environ.

B. Si l'on a affaire à un minerai contenant quelques centièmes de sulfures métalliques renfermant de l'argent à l'état de sulfure, ou de sulfo-arséniure, et dont la richesse est inconnue, on opère sur 25 gr. On mélange le minerai avec 40 gr. de carbonate de soude, 40 gr. de borate de soude sec, 100 gr. de litharge, 2 gr. de nitrate de potasse. On introduit dans un creuset de Hesse : on fait fondre. On laisse refroidir,

On ajoute 50 gr. de litharge mélangés avec 1 gr. de charbon. On fait fondre à nouveau : on laisse encore refroidir, et l'on ajoute une fois encore un mélange de 50 gr. de litharge et de 1 gr. de charbon.

C. Si l'on est en présence d'une roche quartzeuse contenant à peine quelques mouches de sulfure d'argent, de pyrite de fer, etc., on opère sur 100 gr. On ajoute 100 gr. de carbonate de soude, 200 gr. de litharge et 1 gr. de charbon.

2° Quelque soit le mélange employé, la matière est introduite dans un creuset de Hesse, et chauffée graduellement jusqu'à la fusion ;

3° S'il y avait boursouflement, on brasserait avec une tige de fer. Cependant, autant que possible, on cherche à en éviter l'emploi : car alors, on a une réduction trop grande du plomb, et plus tard, on s'expose à des pertes d'argent, lors de la coupellation (on évite cet inconvénient en se servant de creusets très grands);

4° Les matières étant entièrement fondues, on donne un coup de feu, et l'on retire le creuset de la forge;

5° On laisse refroidir lentement. On casse le creuset, et l'on retire un culot de plomb de 30 à 35 gr. environ ;

6° On coupelle le culot de plomb absolument de la même manière que nous avons indiquée plus haut, à l'essai des minerais de plomb (Dosage de l'argent. Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. XIII, § IV, Dosage II, page 187.).

On pèse le bouton d'argent. On multiplie son poids par 100 (A), ou par 40 (B), ou par 10 (C), afin de ramener le dosage à 1000 gr. de minerai.

CHAPITRE SEIZIÈME.

OR.

SOMMAIRE : ESSAI DES MATIÈRES D'OR AU TOUCHAU.

§ I. Essai des matières d'or au touchau.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Pierre de touche.
2. Mélange composé de :
   1. Acide azotique pur . Densité 1,34 . 98 p.
   2. Acide chlorhydrique pur. d° 1,17 . 2 p.
   3. Eau pure . . . . . 25 p.
3. Touchaux. (Ce sont des barreaux ou lames d'alliages contenant des proportions connues d'or et de cuivre).

MARCHE DE L'ESSAI.

1° On fait sur la pierre de touche, avec la matière à essayer, une trace de quelques millimètres de longueur et de largeur;

2° On mouille la trace avec une barbe de plume trempée dans la liqueur acide, en opérant, autant que possible, à la température de 10° à 12°;

3° On laisse la liqueur acide agir pendant un temps très court (1 minute);

4° On examine l'effet produit sur la trace. On essuie la pierre, et l'on examine à nouveau;

5° Si l'alliage ne paraît nullement attaqué par l'acide, à 12° centigrades, c'est qu'il est au titre légal (750 millièmes d'or). S'il est attaqué plus ou moins, on peut déterminer son titre de la façon suivante;

6° On fait sur la pierre de touche des traces égales avec les touchaux : on en fait une également avec la matière à essayer;

7° On ajoute avec la barbe de plume l'acide, également sur toutes les traces, on laisse agir une minute, et l'on examine;

8° Après une minute, on efface en essuyant la pierre. On examine de nouveau. On compare la manière dont se comporte chaque trace de touchau avec la trace de matière à essayer. — La composition de la matière d'or est fixée par comparaison.

Nota. Les essayeurs habiles font une erreur variant de 8 à 10 millièmes. Un expérimentateur peu exercé peut facilement faire des erreurs de 15 à 20 millièmes.

Pour les essais d'or et argent, l'approximation est plus difficile que pour les alliages d'or et cuivre. L'approximation arrive facilement à 25 millièmes si l'on n'a pas une grande habitude de ces essais.

Nous ne nous appesantirons pas sur l'analyse des matières aurifères. Ces analyses regardent plutôt les spécialistes essayeurs que les chimistes, et sortiraient trop du cadre de cet ouvrage.

CHAPITRE DIX-SEPTIÈME.

ALLIAGES.

SOMMAIRE : I. SOUDURE DES PLOMBIERS ET FERBLANTIERS. II. PIÈCES DE FROTTEMENT. III. ANTIFRICTION. IV. BRONZE. V. BRONZE D'ALUMINIUM. VI. MAILLECHORT. VII. LAITON. VIII. PLAQUÉS D'ARGENT. IX. ALLIAGES DE D'ARCET. X. ALLIAGE DE PLOMB, ÉTAIN, ZINC.

§ I. Soudure des plombiers et des ferblantiers.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur. Acide sulfurique pur.
2. Ammoniaque pure.
3. Alcool pur à 90°.

CORPS A DOSER.

I. Étain.
II. Plomb.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'étain.

1° On pèse 2 gr. de l'alliage, réduit en petits copeaux;

2° On les attaque par de l'acide azotique étendu, de façon à lui donner 1,200 de densité;

3° Quand toute la matière est attaquée, que l'étain seul, sous forme d'acide stannique, est devenu insoluble, et à l'état de poudre blanche, on filtre la matière sur un tout petit filtre;

4° On lave à l'eau bouillante, et l'on calcine le filtre dans une capsule de *porcelaine* tarée. On pèse après refroidissement;

5° Déduction faite du poids de la tare de la capsule, on multiplie l'acide stannique trouvé par 0,786. Le produit fournit l'étain pour 2 gr. d'alliage.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

II. Dosage du plomb.

1° La liqueur filtrée, après séparation de l'acide stannique, est additionnée d'ammoniaque, pour neutraliser l'acide nitrique libre, et évaporée presque à sec;

2° On étend d'un peu d'eau, et l'on ajoute 2 c. c. d'acide sulfurique pur;

3° On ajoute 10 c. c. d'alcool à 90° étendus de 10 c. c. d'eau, avant l'usage.

Cette addition ne doit se faire que lorsque la liqueur est tout à fait froide;

4° On laisse reposer pendant quelques heures, pour laisser le sulfate de plomb se rassembler au fond du ballon dans lequel on a effectué l'opération;

5° On filtre, et on lave avec de l'eau alcoolisée (au 10e);

6° On calcine le filtre, égoutté préalablement, dans une capsule de *porcelaine* tarée. On pèse après refroidissement.

Déduction faite de la tare de la capsule, le poids du sulfate de plomb, multiplié par 0,683, représente le plomb métallique contenu dans 2 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

§ II. Analyse d'un alliage d'antimoine, étain et plomb. (Pièces de frottement).

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de protochlorure d'étain titré (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).
2. Acide azotique pur.
3. Solution de chlorate de potasse cristallisé.
4. Acide sulfurique pur.
5. Alcool à 90°

CORPS A DOSER.

I. Antimoine.
II. Étain.
III. Plomb.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'antimoine.

1° On pèse 1 gr. d'alliage en copeaux. On fait dissoudre dans un petit ballon, à l'aide d'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse à l'ébullition. On chauffe jusqu'à complète attaque et solution presque totale de la substance (1);

2° D'autre part, on fait bouillir 10 c. c. de solution de contre-liqueur de sulfate de cuivre, avec un excès d'acide chlorhydrique;

3° Après avoir chassé tout le chlore, on décolore cette dernière à l'ébullition, à l'aide de protochlorure d'étain, contenu dans une burette graduée. On note le volume employé;

(1) Il faut toujours se rappeler qu'il y aura un léger résidu insoluble de chlorure de plomb.

4° On verse alors dans la liqueur décolorée la totalité de la dissolution chlorhydrique de l'alliage à essayer. On lave une fois le ballon avec de l'eau distillée, et l'on réunit cette eau de lavage au liquide principal;

5° On fait bouillir. On peroxyde avec le chlorate de potasse, et l'on fait chauffer longtemps à la température de l'ébullition pour chasser tout le chlore;

6° On décolore avec la solution titrée de protochlorure d'étain;

7° On défalque du volume employé dans cette dernière opération, le volume que l'on a employé pour le titrage des 10 c. c. de liqueur de cuivre, et l'on compte comme utilisée par l'antimoine la différence constatée;

8° Faisant A le volume de liqueur employée pour la solution de cuivre et B le volume utilisé pour doser l'antimoine, on aura :

$$\frac{A}{0{,}096} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0{,}096 \times B}{A}$$

x égale l'antimoine métallique pour 1 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 100.

II. Dosage de l'étain.

1° On pèse 2 gr. de matière (petits copeaux). On attaque par l'acide azotique (densité 1,200) dans un petit matras, en chauffant un peu;

2° L'attaque terminée, on transvase la matière totale dans une capsule de porcelaine, et on la calcine fortement;

3° On reprend par l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide azotique (ces liquides réunis servent à doser le plomb). On filtre;

4° On lave à l'eau bouillante. On égoutte le filtre et on le calcine dans une capsule de porcelaine tarée. On ajoute aux cendres refroidies un peu d'acide azotique fumant, pour peroxyder les parties du précipité qui auraient pu se réduire, et l'on calcine à nouveau;

5° On laisse refroidir et l'on pèse. — Le poids trouvé,

déduction faite de la tare de la capsule, représente l'étain et l'antimoine, à l'état d'acides stannique et antimonique;

6° On multiplie le poids d'antimoine trouvé, au dosage précédent, pour 1 gr. de matière, d'abord par 2 (pour ramener à 2 gr., prise d'essai), puis par 1,262, pour avoir l'acide antimonique correspondant;

7° On retranche le poids trouvé ainsi du poids total représentant l'acide stannique et antimonique ensemble (n° 5). La différence fournit l'acide stannique qui, multiplié par 0,785, donne l'étain pour 2 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

III. Dosage du plomb.

1° Le liquide filtré, après attaque azotique (Dosage II, n^{os} 3 et 4), est évaporé presque à sec dans un ballon de verre;

2° On y ajoute, après refroidissement, 2 c. c. d'acide sulfurique pur, étendu auparavant de 10 à 15 c. c. d'eau;

3° La matière étant en cet état, et bien froide, on ajoute 25 ou 30 c. c. d'alcool. On laisse en contact pendant 12 heures;

4° Après ce temps, on filtre. On lave avec de l'eau froide additionnée d'un dixième d'alcool à 90°;

5° On calcine le filtre égoutté dans une capsule de porcelaine tarée;

6° On pèse après complet refroidissement. Le poids trouvé, déduction faite du poids de la capsule, est multiplié par 0,683. Le produit fournit le poids du plomb contenu dans les 2 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

§ III. Analyse d'un alliage de cuivre, antimoine et étain. (Anti-friction).

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de protochlorure d'étain titré, et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42.).

2. Acide chlorhydrique pur. Acide azotique pur.
3. Solution saturée de chlorate de potasse.

CORPS A DOSER.

I. Cuivre.
II. Antimoine.
III. Étain.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du cuivre.

1° On pèse 2 gr. de l'alliage qu'on attaque, dans un petit ballon de verre, avec de l'acide chlorhydrique pur, et l'on porte à l'ébullition pour accélérer l'attaque;

2° Si la matière a du mal à se dissoudre, on ajoute du chlorate de potasse, jusqu'à dissolution complète;

3° On chasse tout le chlore par une ébullition prolongée : on s'assure que tout le chlore est parti au moyen d'un tube recourbé deux fois à angle droit, et plongeant dans une dissolution faible de sulfate d'indigo. Cette solution ne doit pas être décolorée;

4° On fait bouillir d'autre part 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre avec un excès d'acide chlorhydrique pur;

5° A l'aide du protochlorure d'étain contenu dans une burette graduée, on décolore successivement les deux dissolutions, à l'ébullition, et l'on note les volumes utilisés;

6° Le volume total du protochlorure employé à décolorer la dissolution de l'alliage a été utilisé partie pour l'antimoine, partie pour le cuivre. Pour titrer ce dernier seul, on fait passer pendant deux ou trois heures, dans la liqueur décolorée, un courant d'air, ou si on le peut, d'oxygène. Le cuivre seul est peroxydé;

7° On porte alors à l'ébullition, et l'on décolore à l'aide du protochlorure d'étain;

8° Dans ces conditions, le volume de protochlorure employé ne correspond qu'au cuivre seul;

9° Faisant A le volume employé pour décolorer les 10 c. c. de contre-liqueur de sulfate de cuivre, et B le volume de cette même liqueur employé au titrage du cuivre de l'alliage (n° 8), on aura :

$$\frac{A}{0,1} = \frac{B}{x} \qquad x = \frac{0,1 \times B}{A}$$

x égale le cuivre contenu dans les 2 gr. d'alliage.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

II. Dosage de l'antimoine.

1° On retranche le volume de protochlorure employé au dosage du cuivre dans la dissolution de l'alliage (n° 8, Dosage I) du volume total de ce réactif employé pour le cuivre et antimoine ensemble (n° 5 du même);

2° La différence étant représentée par C, conservant A pour représenter le volume de liqueur d'étain employé pour décolorer 10 c. c. de contre-liqueur de cuivre, on aura :

$$\frac{A}{0,096} = \frac{C}{x} \qquad x = \frac{0,096 \times C}{A}$$

x représentera l'antimoine contenu dans les 2 gr. d'alliage soumis à l'expérience.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

III. Dosage de l'étain.

1° On pèse 2 gr. de l'alliage en petits copeaux. On attaque par l'acide azotique étendu (Densité 1,200);

2° L'attaque terminée, on calcine la matière dans une capsule de porcelaine. A cet effet, on verse le liquide et le résidu dans la capsule : on lave pour entraîner tout le résidu, on évapore à sec, et l'on calcine jusqu'à ce que la matière devienne noire (à cause de l'oxyde de cuivre);

3° On laisse refroidir, et l'on reprend par l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide azotique;

4° On filtre. On lave à l'eau bouillante. On calcine alors le filtre égoutté dans une capsule de *porcelaine* tarée ;

5° On laisse refroidir, et l'on pèse. — Le poids trouvé, déduction faite de la tare de la capsule, représente la totalité de l'antimoine et de l'étain à l'état d'acides stannique et antimonique ;

6° On calcule à l'état d'acide antimonique l'antimoine trouvé pour 2 gr. de matière (n° 2, Dosage II), en multipliant son poids par 1,262 ;

7° On retranche ce poids d'acide antimonique du poids total des acides stannique et antimonique trouvé (n° 5). La différence fournit l'acide stannique ;

8° On multiplie par 0,785. Le produit donne l'étain pour 2 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

§ IV. Analyse d'un alliage de cuivre, étain, zinc et plomb (Bronze).

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur à 40°. — Acide nitrique fumant. — Acide chlorhydrique pur.

2. Solutions concentrées :

1° de carbonate de soude ;

2° de carbonate d'ammoniaque.

3. Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Étain.
II. Plomb.
III. Zinc.
IV. Cuivre.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'étain.

1° On pèse 4 gr. de matière, divisée en copeaux (tournure préparée au forêt) (1);

2° On attaque par l'acide azotique pur, additionné d'un tiers d'eau;

3° L'attaque terminée, on transvase le tout, matière insoluble et liquide, dans une capsule de porcelaine (18 centimètres de diamètre);

4° On évapore à sec : on calcine jusqu'à ce que, l'azotate de cuivre étant décomposé, la matière devienne totalement noire. On laisse refroidir;

5° On reprend par de l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide azotique, et l'on filtre. La liqueur filtrée est réservée pour le dosage suivant;

6° On lave à l'eau bouillante. On calcine la matière égouttée dans une capsule de *porcelaine* tarée;

7° On laisse refroidir et l'on pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids de l'acide stannique trouvé par 0,785.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

II. Dosage du plomb.

1° Le liquide filtré, après séparation de l'étain, est additionné d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé d'abord soit redissous complètement;

2° On additionne d'un léger excès de carbonate d'ammoniaque en dissolution : on laisse pendant 12 heures en repos;

3° Après ce temps, on décante le liquide clair, et l'on filtre le dépôt de carbonate de plomb;

4° On lave à l'eau bouillante, On calcine dans une petite capsule de *porcelaine* tarée. On laisse refroidir : on ajoute

(1) Il est utile de promener un fort aimant dans la tournure ainsi préparée pour enlever les parcelles de fer provenant de l'outil, qui pourraient induire en erreur.

un peu d'acide sulfurique pur, pour humecter la matière; on calcine à nouveau, on laisse refroidir et l'on pèse;

5° Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le sulfate de plomb par 0,683. Le produit fournit le plomb pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

III. Dosage du zinc.

1° On pèse encore 4 gr. de matière en légers copeaux. On les attaque par l'acide azotique étendu d'eau;

2° On transvase le tout, après l'attaque, dans un ballon d'un litre, environ, et l'on ajoute de l'eau pure, environ 1/2 litre;

3° On chauffe à 70° ou 80°. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide, et cela jusqu'à ce que celui-ci laisse déposer facilement le précipité noir formé;

4° On filtre rapidement sur un grand filtre à plis. On recueille le liquide filtré. On lave une fois ou deux avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré;

5° On fait bouillir le liquide filtré jusqu'à ce que tout le gaz sulfhydrique soit chassé;

6° On ajoute, à la fin, un peu d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse pour peroxyder le soufre s'il y en a qui se dépose, et chasser l'hydrogène sulfuré qui pourrait encore rester dans le liquide;

7° On sature alors par du carbonate de soude en solution concentrée, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, et que le précipité soit bien formé;

8° On laisse reposer dans un lieu chaud. On filtre la liqueur chaude;

9° On lave à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne se forme plus, avec l'eau de lavage, de précipité de nitrate d'argent;

10° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée. On laisse refroidir et l'on pèse.

Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le précipité par 0,803. Le produit fournit le zinc pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

IV. Evaluation du cuivre.

Le cuivre prédominant de beaucoup dans les bronzes, on l'évalue par différence des éléments trouvés pour 100.

EXEMPLES D'ANALYSES DIVERSES DE BRONZES. (PAR L'AUTEUR)

	I	II	III	IV	V
Étain	15,69	15,61	16,44	15,80	15,27
Plomb	0,37	0,41	traces	0,20	0,29
Zinc	1,36	1,92	1,12	0,84	0,78
Cuivre	82,58	82,06	82,44	83,16	83,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

§ V. Analyse du bronze d'aluminium.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide chlorhydrique pur. — Ammoniaque pure.

CORPS A DOSER.

I. Aluminium.
II. Cuivre.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'aluminium.

1° On pèse 5 gr. de matière, divisée au préalable en petits copeaux;

2° On fait dissoudre cet essai dans l'acide chlorhydrique, à chaud;

3° On laisse refroidir. On neutralise alors par de l'ammoniaque pure et l'on fait bouillir à nouveau quand toute l'alumine est précipitée;

4° On laisse déposer le précipité, puis on filtre la liqueur bleue;

5° On lave avec de l'eau bouillante : on laisse égoutter, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée;

6° On pèse la matière après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids trouvé par 0,533.

Le produit fournit l'aluminium pour 5 gr. d'alliage.

On multiplie par 20 pour ramener à 100 gr.

II. Evaluation du cuivre.

On évalue le cuivre par différence avec 100.

§ VI. Analyse d'un alliage de zinc, cuivre et nickel. (Maillechort.)

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur. — Acide sulfurique pur.
2. Ammoniaque pure. — Alcool à 90°.

CORPS A DOSER.

I. Zinc.
II. Cuivre.
III. Nickel.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage du zinc.

1° On découpe à l'aide de cisailles un petit morceau de l'alliage, du poids de 1 gr. à 1 gr. 5. On en prend exactement le poids;

2° On l'introduit dans un creuset de terre, brasqué (1), que l'on munit d'un couvercle. On lute celui-ci à l'aide de terre réfractaire délayée dans l'eau;

3° On porte dans une bonne forge (ou dans un four

(1) Pour brasquer un creuset, on l'emplit de charbon de bois finement pulvérisé et tamisé, mouillé et aggloméré avec de la colle de pâte faite de farine et d'eau. On ménage un trou dans l'aggloméré et on laisse sécher.

Perrot), et l'on chauffe pendant 30 à 40 minutes, en ayant soin de ne pas faire fondre le creuset;

4° On retire du feu. Après refroidissement, on casse le creuset, et l'on retire le petit bouton métallique qu'on aplatit, pour le nettoyer, et que l'on pèse;

5° La différence constatée est comptée comme zinc.

On ramène à 100 gr. de l'alliage, en calculant par proportion, suivant le poids initial de prise d'essai.

Nota. Il est important de ne pas dépasser 1 gr. ou 1 gr. 5, comme prise d'essai : sans quoi l'on s'exposerait à ne pas volatiliser tout le zinc.

Cette méthode, très simple et éminemment industrielle, donne des résultats très suffisants.

II. Dosage du cuivre.

1° On fait dissoudre le bouton obtenu dans la plus petite quantité d'acide azotique possible, étendu de 1/3 d'eau distillée;

2° On étend le liquide, après dissolution complète, de façon à l'amener au volume total de 200 c. c ;

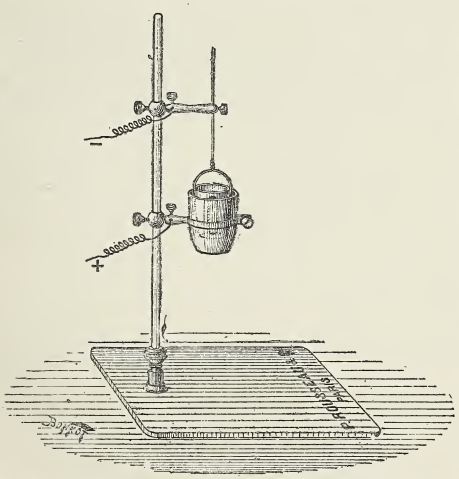


Fig. 13. *Appareil électrolytique de M. A. Riche*(1).

3° On prélève 50 c. c. bien exactement mesurés qu'on introduit, avec un peu d'eau distillée, dans un creuset de platine assez grand (fig. 13), disposé de telle façon qu'il puisse être chauffé dans un bain-marie d'eau tiède, et relié par un fil de platine à l'électrode positive d'une pile formée par trois éléments Leclanché.

(1) Paul Rousseau et Cie, constr. Rue Soufflot, Paris.

L'appareil représenté dans la figure 13, et que l'on doit à Mr Alf. Riche, est très recommandable pour cet usage.

4° On introduit alors dans le liquide un deuxième creuset plus petit, mais *sans fond* : ce creuset est relié par un fil de platine à l'électrode négative de la pile, et doit être disposé de façon à plonger le plus possible dans le liquide, sans cependant pour cela toucher en aucune façon au creuset extérieur;

5° On laisse passer très lentement le courant électrique. Le cuivre se dépose à l'état métallique sur le creuset sans fond;

6° Lorsque l'on croit le dépôt terminé (ce dont on a comme indice la diminution des bulles de gaz qui se dégagent), on retire le creuset percé et on le lave à l'eau pure, à l'aide d'un jet de pissette ;

7° On le trempe alors dans l'alcool à 90° que l'on enflamme;

8° Le creuset est ainsi parfaitement desséché. On le pèse;

9° On trempe alors le creuset dans l'acide azotique pur. Le cuivre se dissout rapidement. On lave le creuset, on le sèche à l'alcool, et on le repèse.

Par différence des deux pesées, on connaît le poids du cuivre contenu dans 5o c. c., soit le quart de l'essai.

On ramène à 100 gr. par une simple proportion, suivant le poids de prise d'essai.

Il est bon, après une première pesée, de remettre l'appareil en marche, afin de voir s'il ne se produit pas une seconde fois de dépôt de cuivre : alors il faudrait attendre que le bain soit totalement épuisé, en opérant comme ci-dessus.

III. Dosage du nickel.

1° Le liquide épuisé par le courant électrique, et dépouillé de tout le cuivre, est alors introduit dans un petit ballon de verre, et abandonné sur le bain de sable, après addition de quelques gouttes (1 c. c.) d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il soit complètement à sec (1).

(1) Il faut que tout l'acide azotique soit chassé, mais d'un autre côté la calcination doit être très modérée, pour faciliter la dissolution ultérieure dans l'alcali.

2° On reprend par l'ammoniaque pure : on chauffe légèrement pour faire dissoudre, et lorsque toute la matière est en dissolution, on transvase dans le creuset de platine qui a servi au dosage du cuivre (Dosage II).

3° On ajoute 1 ou 2 gr. de sulfate d'ammoniaque pur et cristallisé, après avoir *exactement* neutralisé la liqueur ammoniacale par l'acide sulfurique;

4° On remonte l'appareil absolument comme pour doser le cuivre, et l'on fait passer le courant électrique (le courant est plus faible que pour le dosage précédent, ce qui est une bonne condition de réussite),

Le bain-marie est chauffé à 70° ou 75° environ (pas davantage);

5° Enfin, quand tout le nickel paraît déposé, on retire le creuset sans fond, on le dessèche à l'aide d'alcool, que l'on enflamme; puis on pèse, et l'on déduit du poids total le poids du creuset nettoyé.

On replace l'appareil en son état primitif, jusqu'à épuisement du bain.

Finalement, on additionne les poids partiels trouvés pour le nickel, et l'on ramène à 100 gr. par un calcul analogue à celui du dosage précédent.

§ VII. Analyse d'un alliage de cuivre et zinc. (Laiton).

MARCHE DE L'ESSAI.

L'analyse industrielle du laiton ne nécessite que le dosage du zinc. On évalue le cuivre par différence.

1° Pour doser le zinc, on découpe un morceau de laiton de 1 gr.;

2° On l'introduit dans un creuset, brasqué à l'aide d'un mélange de charbon de bois agglomeré avec de la colle de pâte, au milieu duquel on a ménagé un trou;

3° On munit le creuset d'un couvercle, et on le lute avec de l'argile;

4° On fait sécher, et l'on porte dans une forge, ou

fourneau à vent. On chauffe pendant une bonne demi-heure au rouge, sans cependant fondre le creuset;

5° Après refroidissement, on casse le creuset, et l'on nettoie le bouton de cuivre que l'on pèse.

La différence avec le poids primitif, multipliée par 100, donne le taux en zinc, pour 100 gr. de l'alliage.

On évalue le cuivre par différence.

§ VIII. Argent et cuivre. (Plaqués d'argent).

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée d'iodure de potassium $\frac{N}{10}$.

Préparation : 1° On pèse 17 gr. 41 d'iodure de potassium;

2° On fait dissoudre dans un ballon jaugé d'un litre, à l'aide d'eau distillée tiède;

3° Après refroidissement, on complète le litre à l'aide d'eau distillée, et l'on agite pour rendre bien homogène.

2. Acide sulfurique pur. Acide azotique pur. Acide nitrique nitreux (1).

3. Solution d'empois d'amidon.

CORPS A DOSER.

I. Argent.

MARCHE DE L'ESSAI.

1° On place le morceau de plaqué pesé (1 gr. ou 2 gr.), côté argenté en dessus, dans une capsule de porcelaine;

2° On recouvre d'une légère couche d'acide sulfurique pur, puis on ajoute un peu d'acide azotique pur, et l'on chauffe;

3° Lorsque tout l'argent est dissous, on ajoute un peu d'eau distillée, et l'on transvase le tout dans un verre à titrer;

(1) Préparé par une addition d'un peu de sulfate de fer ordinaire à de l'acide azotique pur.

4° On retire la plaque de cuivre, et on la lave avec de l'eau distillée;

5° On ajoute un peu d'empois d'amidon et quelques gouttes d'acide nitrique nitreux, puis, à l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'iodure de potassium jusqu'à coloration bleue persistante;

6° Le volume de liqueur titrée utilisé, multiplié par 0,0108, indique l'argent contenu dans la solution acide.

On peut calculer l'argent déposé sur le plaqué pour une surface donnée, ou bien ramener les calculs au poids de matière totale, etc.

§ IX. Analyse des alliages de bismuth, étain, plomb. (Alliage de d'Arcet).

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur. Acide sulfurique pur. Acide acétique pur. Ammoniaque pure.

2. Alcool à 90°. — Solution de carbonate d'ammoniaque, concentrée.

CORPS A DOSER.

I. Étain.
II. Plomb.
III. Bismuth.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'étain.

1° On pèse 4 gr. de l'alliage. — On l'attaque par l'acide azotique d'une densité de 1,200;

2° L'étain est transformé en acide stannique insoluble. On transvase le tout dans une capsule de porcelaine;

3° On évapore à sec, et l'on calcine pour insolubiliser l'acide stannique;

4° On reprend, après refroidissement, par de l'eau aiguisée d'un cinquième d'acide azotique, et l'on filtre. Le liquide est conservé pour les dosages suivants ;

5° On lave complètement à l'eau bouillante, et l'on tare une petite capsule de porcelaine, dans laquelle on calcine le filtre qui contient l'acide stannique ;

6° On ajoute un peu d'acide azotique fumant aux cendres refroidies : on calcine à nouveau ;

7° On pèse la matière refroidie, et déduction faite du poids de la tare de la capsule, on multiplie par 0,786 le poids du précipité.

Le produit fournit l'étain pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du plomb.

1° On évapore presque à siccité, au bain de sable, le liquide précédent, additionné au préalable d'un centimètre cube d'acide sulfurique pur ;

2° On laisse refroidir totalement. On reprend par l'eau chaude, additionnée d'un cinquième d'acide sulfurique ;

3° On égoutte le filtre, et on lave en fin de compte avec de l'eau alcoolisée ;

4° On calcine le filtre dans une capsule de porcelaine tarée au préalable ;

5° Le poids du précipité, déduction faite du poids de la capsule, est multiplié par 0,683.

Le produit fournit le plomb pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage du bismuth.

1° La liqueur sulfurique de laquelle on a séparé le plomb précipité à l'état de sulfate est étendue de beaucoup d'eau, et chauffée à 70° ;

2° On y fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré, qui précipite le bismuth à l'état de sulfure ;

3° On recueille le précipité sur un filtre. On lave à l'eau chargée d'acide sulfhydrique, enfin on égoutte;

4° On calcine la matière dans une capsule de *porcelaine*. On ajoute aux cendres froides suffisamment d'acide azotique fumant, et l'on calcine à nouveau, avec précaution;

5° On reprend la matière calcinée par de l'eau aiguisée d'acide nitrique. On filtre, et on lave à l'eau bouillante;

6° On ajoute à la liqueur filtrée du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, et l'on fait bouillir;

7° On filtre. On lave à l'eau pure et froide : on égoutte le filtre, et on le calcine dans une capsule de porcelaine tarée;

8° On pèse après refroidissement.

Déduction faite de la tare, le poids trouvé, multiplié par 0,8991, fournit le bismuth pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

§ X. Analyse des alliages de plomb, étain, zinc

Réactifs nécessaires. — Corps à doser — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur. — Acide sulfurique pur. — Acide chlorhydrique pur.

2. Ammoniaque pure.

3. Solution concentrée de carbonate de soude.

CORPS A DOSER.

I. Étain.
II. Plomb.
III. Zinc.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'étain.

1° On pèse 4 gr. de l'alliage en petits copeaux;

2° On les attaque par l'acide azotique étendu de façon à l'amener à une densité de 1,20;

3° Après attaque complète, on transvase le tout (partie insoluble comprise) dans une capsule de porcelaine, et l'on calcine à sec, après avoir évaporé toute la partie liquide;

4° On laisse refroidir, et l'on reprend par de l'eau distillée, additionnée de 1/5 d'acide azotique, puis on filtre;

5° On lave, et l'on calcine le précipité dans une capsule tarée (en porcelaine).

Déduction faite de la tare, on multiplie le précipité stannique par 0,786. Le produit fournit l'étain contenu dans 4 gr. d'alliage.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage du plomb.

1° Le liquide filtré, après séparation de l'étain, est suffisamment étendu, et chauffé à la température de 70° à 75°;

2° On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à refus;

3° On filtre, et on lave avec une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré;

4° On calcine dans une capsule de porcelaine tarée. On ajoute un peu d'acide nitrique fumant aux cendres refroidies, et l'on calcine de nouveau;

5° On retire du moufle, on laisse refroidir, on humecte avec un peu d'acide sulfurique pur, et l'on calcine une dernière fois;

6° On pèse après complet refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids du sulfate par 0,683. Le produit fournit le plomb pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage du zinc.

1° Le liquide filtré, après séparation du plomb, est porté à l'ébullition afin de chasser tout l'hydrogène sulfuré;

2° On ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique et quelques cristaux de chlorate de potasse. — On fait bouillir pour chasser le chlore;

3° Enfin on retire du feu, on neutralise la liqueur par du carbonate de soude et on en ajoute un léger excès ;

4° On fait bouillir assez longtemps : on laisse déposer le précipité dans un lieu chaud ;

5° On filtre. On lave à l'eau bouillante. On fait égoutter le filtre ;

6° On calcine dans une capsule de platine tarée au préalable ;

7° On pèse après complet refroidissement.

Déduction faite du poids de la capsule, le poids d'oxyde de zinc trouvé est multiplié par 0,803. Le produit fournit le zinc pour 4 gr. de matière. — On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

CHAPITRE DIX-HUITIÈME.

ANALYSE QUALITATIVE.

SOMMAIRE : I. DÉTERMINATION DES BASES MÉTALLIQUES. II. DÉTERMINATION DES ACIDES MINÉRAUX.

---

§ I. Détermination des bases métalliques

Réactifs nécessaires. — Division des groupes. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solutions concentrées :
   1° de sulfhydrate d'ammoniaque ;
   2° de sulfure de sodium ;
   3° de chlorate de potasse ;
   4° de protochlorure d'étain ;
   5° de chlorhydrate d'ammoniaque ;
   6° de bichlorure de mercure ;
   7° d'acide tartrique ;
   8° de bichromate de potasse ;
   9° d'iodure de potassium ;

10° de cyanure de potassium ;
11° de soude caustique ;
12° de carbonate d'ammoniaque ;
13° d'azotate d'argent ;
14° de sulfo-cyanure de potassium ;
15° de ferro-cyanure jaune de potassium ;
16° d'oxalate d'ammoniaque ;
17° de gypse (plâtre) ;
18° de phosphate de soude ;
19° d'acide citrique ;
20° de bichlorure de platine.

2. Acide chlorhydrique. — Acide azotique. — Acide sulfurique. — Acide acétique pur.

3. Bioxyde de plomb puce.

4. Alcool pur.

5. Ammoniaque pure. — Eau régale (1)

6. Lame d'étain. Lame de cuivre (bien décapées et brillantes).

DIVISION DES GROUPES.

I. Arsenic. Étain. Antimoine. Or. Platine.
II. Plomb. Argent. Mercure. Bismuth. Cuivre. Cadmium.
III. Cobalt. Nickel. Fer. Chrôme. Manganèse. Zinc. Alumine.
IV. Baryte. Chaux. Strontiane.
V. Magnésie. Potasse. Soude.

MARCHE DE L'ANALYSE.

La matière est en dissolution. Si l'on avait affaire à un alliage ou à un minerai, il faudrait diviser mécaniquement la matière, et la faire entrer en dissolution acide. Pour cela, on l'attaquerait à chaud par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On filtrerait le liquide additionné d'abord d'une certaine quantité d'eau distillée, destinée à empêcher la détérioration du filtre.

(1) Acide chlorhydrique 2/3, acide azotique 1/3, en volume.

Le résidu serait repris de la même façon et la partie absolument réfractaire à l'action de l'acide serait examinée à part.

Le liquide acide obtenu serait soumis au traitement méthodique que je vais décrire.

Précipitation des deux premiers groupes et leur séparation.

1° La liqueur acide obtenue est étendue d'eau, car un liquide très acide fait déposer trop de soufre, par suite des traitements ultérieurs;

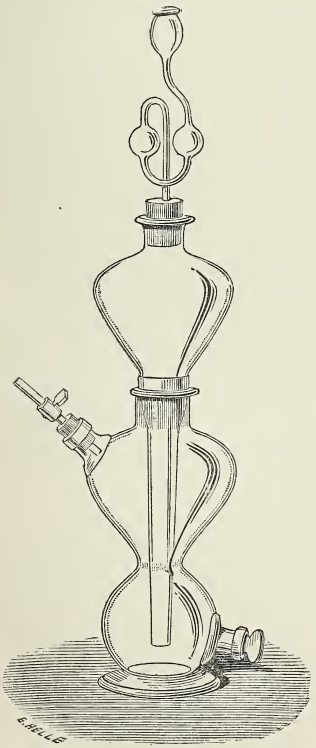


Fig. 14. — *Appareil de Kipp.*

2° On porte la liqueur à une température de 70 à 80 degrés centigrades;

3° On la soumet à un courant d'hydrogène sulfuré gazeux, jusqu'à refus.

On peut se servir à cet effet de l'appareil à production continue imaginé par Kipp, indiqué dans la figure 14;

4° On s'assure que la précipitation est bien complète, ce qui arrive lorsque l'on ne voit plus se produire de précipité dans la liqueur filtrée, soumise à l'action du courant d'hydrogène sulfuré;

5° On laisse déposer le précipité, et on le filtre rapidement;

6° On lave avec une dissolution d'hydrogène sulfuré (froide);

7° Le liquide filtré est mis à part pour la recherche des métaux du troisième groupe.

Avant d'opérer la séparation du premier et du deuxième groupe, il faut au préalable s'assurer que le précipité contient des bases qui appartiennent à l'une et à l'autre classe. A cet effet, on en met une petite quantité en digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque. S'il reste un résidu insoluble, le précipité contient des bases du deuxième groupe. Si la dissolution s'effectue en partie ou en totalité, on a affaire aux bases du premier groupe.

On reconnaît que le précipité est soluble dans le sulfhydrate en versant dans la liqueur claire et peu étendue quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui décompose le sulfosel, et laisse précipiter les sulfures régénérés ;

8° Si une séparation semble nécessaire, on l'effectue en faisant digérer à une douce chaleur le précipité avec du sulfhydrate d'ammoniaque : ou, si la liqueur peut contenir du cuivre, avec du sulfure de sodium en solution concentrée. Nous préférons l'emploi de ce dernier réactif ;

9° On filtre après une assez longue digestion : la liqueur filtrée contient toutes les bases du premier groupe. Le résidu qui reste sur le filtre contient les bases du second.

Traitement du premier groupe.

1° La liqueur sulfo-alcaline qui contient les bases du premier groupe est traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, qui laisse déposer les métaux à l'état de sulfures ;

2° On recueille ce précipité sur un filtre : on lave avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré en dissolution ;

3° On lave alors avec de l'ammoniaque pure. Le liquide ammoniacal, recueilli à part, est ensuite neutralisé par l'acide acétique.

S'il se forme un précipité jaune, on peut être assuré de la présence de l'**Arsenic**.

On caractérise ce précipité en le volatilisant sur un tesson de porcelaine émaillée : il ne doit pas laisser de résidu ;

4° Le précipité est alors détaché du filtre, aussi com-

plètement que possible, puis traité, dans une petite capsule, par l'acide chlorhydrique bouillant additionné de chlorate de potasse en quantité suffisante pour que le liquide devienne limpide;

5° On laisse reposer et refroidir. On divise ensuite la liqueur obtenue en quatre parties :

A. Dans la première on ajoute un léger excès d'une solution de protochlorure d'étain. S'il se forme un précipité de couleur pourpre, on a affaire à de l'**Or**.

B. Dans la seconde on plonge une lame d'étain. S'il se forme un dépôt noir, métallique, on a affaire à de l'**Antimoine**.

C. Dans la troisième on ajoute un peu de bichlorure de mercure. L'**Etain**, dans ces circonstances, donne un précipité blanc de calomel.

D. Enfin, la quatrième partie est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de potassium, et évaporée à sec. On reprend par de l'alcool pur. S'il reste un résidu jaune, insoluble dans l'alcool, on a affaire au **Platine**.

Traitement du second groupe.

1° Le filtratum resté sur le filtre, après la séparation par les sulfures des bases du premier groupe, est traité, dans une petite capsule de porcelaine, par un peu d'acide azotique bouillant;

2° Un résidu noir indiquerait la présence du mercure. On décante avec précaution, et l'on traite l'insoluble par l'eau régale;

3° La solution s'effectue sans difficulté. Une goutte de ce liquide acide est déposée sur une lame de cuivre bien décapée. Si elle y produit une tache blanche, rendue brillante par le frottement, et volatilisable par la chaleur, on est certain de la présence du **Mercure**;

4° L'eau régale pourrait laisser un léger résidu blanc. Il serait dû au **Plomb**.

Si, après addition d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, à la température de l'ébullition, le précipité se dissolvait, on caractériserait le plomb par l'iodure de potassium

qui produit, dans les solutions plombiques, étendues d'eau et neutralisées, un précipité jaune d'iodure de plomb;

5° La liqueur décantée (n° 2) est traitée par l'acide sulfurique pur (quelques gouttes). Le plomb, s'il y en a dans la liqueur, se trouve précipité (sulfate). On filtre;

6° On additionne le liquide filtré d'un peu d'acide chlorhydrique, qui précipite l'**Argent** sous forme de chlorure. Ce chlorure doit, après filtration de la liqueur, se dissoudre dans l'ammoniaque;

7° La liqueur filtrée est alors additionnée d'ammoniaque, pour neutraliser. Un léger excès de réactif détermine la précipitation du **Bismuth**, sous forme gélatineuse, et par la même occasion, caractérise le **Cuivre**, s'il y en a, par la couleur bleue intense d'ammoniaque que produit ce réactif;

8° Après filtration, la liqueur bleue (en supposant la présence du cuivre), est décolorée par un très grand excès de cyanure de potassium très concentré, puis soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, qui donne un précipité jaune magnifique s'il y a du **Cadmium** dans la liqueur. Le cyanure a pour but de *masquer* la présence du cuivre.

Traitement du troisième groupe.

1° La liqueur primitive, dans laquelle on a fait passer l'hydrogène sulfuré, et qui a été débarrassée par ce réactif des corps faisant partie des deux premiers groupes, est traitée par l'ammoniaque, puis, sans s'inquiéter de la production d'un précipité, s'il se forme, on verse un excès de sulfhydrate d'ammoniaque;

2° Déjà, on présume la présence du **Chrome**, lorsque la liqueur filtrée, après passage de l'hydrogène sulfuré, passe avec une belle teinte verte. Cet indice est contrôlé plus tard;

3° Le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque est recueilli sur un filtre rond. La liqueur filtrée est mise à part, pour la recherche des bases des deux derniers groupes;

4° On réserve une petite portion du précipité filtré et lavé, pour y chercher le **Manganèse**. A cet effet, on le fait dissoudre dans l'acide azotique *pur*, puis on transvase dans

un tube à essai, avec un peu de bioxyde de plomb puce. On fait bouillir et on laisse reposer. Dans ces circonstances, le manganèse fournit une belle coloration violette d'acide permanganique;

5° Le reste du précipité, détaché du filtre, est traité à chaud par l'acide chlorhydrique étendu de 2/3 d'eau;

6° S'il reste une poudre insoluble, elle est due au nickel ou au cobalt;

7° On filtre la liqueur;

8° On reprend l'insoluble, après lavage dans un tube d'essai, avec une très petite quantité d'eau régale (le moins possible). On étend la solution acide de son volume d'eau.

On ajoute la quantité d'ammoniaque strictement suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord soit redissous en totalité. On ajoute alors un peu d'une solution très concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque (1 à 2 c. c.), et finalement, un grand excès de soude caustique très concentrée;

9° On laisse reposer. Le **Nickel**, s'il y en a, dépose des flocons verts, au bout d'un certain temps. S'il y a du **Cobalt**, la liqueur prend une belle teinte bleue-violette (ce procédé a fourni à l'auteur de cet ouvrage des résultats très satisfaisants);

10° La liqueur filtrée (n° 7) est portée à l'ébullition, puis additionnée d'un peu de chlorate de potasse, pour peroxyder le fer : on fait bouillir et on retire du feu;

11° On ajoute un *grand* excès de soude caustique, et l'on filtre le précipité formé de **Fer** (si la couleur du précipité est brune) mêlé avec de l'alumine, s'il y en a dans la liqueur. Celle-ci se redissout en grande partie;

12° La liqueur filtrée, portée à l'ébullition, laisse déposer l'oxyde de **Chrôme**, s'il en existe;

13° Le liquide filtré à nouveau est séparé en deux parties.

La première est sursaturée avec de l'acide acétique. S'il y a du zinc en dissolution, l'hydrogène sulfuré produira un précipité blanc de sulfure de zinc.

La seconde portion est sursaturée par l'acide chlorhydri-

que, puis traitée à l'ébullition par du carbonate d'ammoniaque; *après un certain temps*, l'**Alumine** se dépose.

Traitement du quatrième groupe.

1° La liqueur filtrée, après traitement par le sulfhydrate d'ammoniaque, est portée à l'ébullition : puis additionnée d'acide chlorhydrique, et enfin de chlorate de potasse en quantité suffisante, afin de chasser tout l'hydrogène sulfuré et de transformer le soufre libre en acide sulfurique;

2° On filtre, s'il en est besoin : on additionne la liqueur de chlorhydrate d'ammoniaque, puis d'ammoniaque, et enfin de carbonate d'ammoniaque.

La chaux, la baryte, la strontiane, se précipitent;

3° On filtre, et on lave le précipité à l'eau chaude. La liqueur filtrée sert à la recherche des corps qui font partie du cinquième groupe;

4° Le précipité est redissous, sur le filtre, par un peu d'acide chlorhydrique, et la solution, recueillie, est divisée en trois parties.

La première est additionnée d'une solution de gypse. S'il se produit un précipité on a affaire à de la **Baryte**.

La deuxième est additionnée d'ammoniaque en excès, puis d'oxalate d'ammoniaque. S'il se produit un précipité blanc, on a affaire à la **Chaux**.

La troisième est additionnée de sulfate d'ammoniaque. Le précipité filtré est additionné d'alcool méthylique (esprit de bois); on met le tout sur une petite assiette et l'on enflamme. Si la flamme se colore en rouge pourpre, on a affaire à la **Strontiane**.

Traitement du cinquième groupe.

1° La liqueur dont on a séparé toutes les bases des groupes précédents est traitée par un excès d'acide citrique, puis par l'ammoniaque, et finalement par le phosphate de soude. La liqueur alcaline ne doit pas précipiter;

2° On agite fortement et on laisse reposer pendant

quelques heures. S'il y a de la **Magnésie**, on verra se déposer un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ;

3° La soude et la potasse se recherchent directement dans la liqueur de réserve.

A cet effet, on concentre un peu la liqueur dans une capsule de platine. Puis, on trempe dans la matière à essayer un fil de platine (bien nettoyé par l'action prolongée de la chaleur d'un bec de Bunsen dans la flamme duquel on le place pendant environ 1/4 d'heure).

On porte de nouveau ce fil dans la flamme incolore.

S'il se produit une coloration jaune intense, on est assuré de la présence de la **Soude** (il faut se rappeler que très peu de soude fournit une réaction très nette).

Si la coloration est violette, la présence de la **Potasse** est démontrée. Enfin, si ces deux bases se trouvent ensemble, c'est la soude qui masque la potasse. Mais en regardant la flamme au travers d'un verre bleu (au cobalt) la coloration de la soude seule est masquée, et la coloration violette de la potasse apparaît nettement.

§ II. Détermination des acides minéraux.

Réactifs nécessaires. — Division des groupes. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solutions concentrées :
- 1° d'acétate de baryte ;
- 2° de nitrate d'argent ;
- 3° de sulfhydrate d'ammoniaque ;
- 4° d'empois d'amidon.

2. Acide sulfurique pur. Acide azotique pur. Acide chlorhydrique pur.

3. Alcool méthylique ordinaire.

4. Éther sulfurique pur.

5. Ammoniaque pure.

6. Solution concentrée d'eau de chlore.

7. Carbonate d'argent, fraichement précipité (1).

8. Bioxyde de manganèse en poudre. — Tournure de cuivre en petits copeaux.

DIVISION DES GROUPES.

I. Acides Carbonique, Sulfurique, Borique, Phosphorique, Silicique et Fluorhydrique.

II. Acides Iodhydrique, Bromhydrique, Chlorhydrique.

III. Acide Azotique, Chlorique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

On peut avoir affaire à une matière solide ou en dissolution.

Lorsque la matière est solide, on la pulvérise finement, et l'on en porphyrise une partie.

On humecte fortement avec de l'acide chlorhydrique.

S'il se produit une effervescence, elle est due soit à l'acide carbonique, soit à l'acide sulfhydrique. Lorque l'on est en présence de ce dernier, l'odeur seule de ce corps le fait reconnaître. Si le dégagement se fait sans odeur, on est en présence d'acide **Carbonique**.

On fait bouillir la matière avec de l'acide chlorhydrique, et après avoir épuisé son action, on ajoute un peu d'eau régale. La silice résiste à ce traitement : on filtre. La liqueur filtrée est analysée en suivant la marche méthodique que nous indiquons pour les matières en dissolution.

Traitement du premier groupe.

1° La dissolution est traitée par un courant de gaz sulfhydrique, puis lorsque ce réactif a fait son effet, par l'ammoniaque et un excès de sulfhydrate d'ammoniaque;

2° On filtre. La liqueur filtrée seule est soumise à l'analyse;

(1) On le prépare au moment de s'en servir, en précipitant une solution de nitrate d'argent par le carbonate d'ammoniaque. On filtre, et on lave le précipité de carbonate d'argent.

3° On l'additionne d'un excès d'acétate de baryte, qui précipite les acides carbonique, sulfurique, borique, phosphorique, silicique et fluorhydrique ;

4° On filtre et on lave. — La liqueur filtrée est réservée à la recherche des corps appartenant aux deux derniers groupes;

5° Le précipité barytique est divisé en cinq portions :

A. La première, mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique, se dissout avec effervescence. On est en présence d'acide **Carbonique**. Il reste un résidu insoluble : acide **Sulfurique**.

B. La deuxième est mélangée avec de l'alcool méthylique. On enflamme l'alcool. L'acide **Borique** est décelé par la coloration verdâtre de la flamme.

C. La troisième portion est dissoute dans l'acide azotique étendu (1/5 d'acide, 4/5 d'eau).

On sature la dissolution par du carbonate d'argent fraîchement précipité. S'il se forme un précipité jaune, on est en présence d'acide **Phosphorique**.

D. La quatrième portion, mise en présence d'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons gélatineux : on a affaire à l'acide silicique.

E. Enfin la cinquième portion, mélangée avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, dans un petit tube de verre, fournit, quand on la chauffe, des vapeurs acides, qui dépolissent le verre : acide **Fluorhydrique**.

Nota. Si l'on a affaire à une matière solide et pulvérisée, on peut répéter avec la poudre les mêmes essais qu'avec les cinq portions du précipité.

Traitement du deuxième groupe (1).

1° La solution filtrée, après traitement par l'acétate de baryte, est traitée par le nitrate d'argent ;

(1) La dissolution chlorhydrique d'une substance primitivement solide ne saurait convenir aux essais qui vont être décrits. Si le cas se présente, il faut attaquer la matière, en vue de ces essais, par l'acide azotique. Dans la dissolution filtrée et étendue d'eau distillée, on opérera comme il va être décrit.

2° On filtre : on lave le précipité avec de l'eau distillée;

3° On fait digérer ce précipité avec de l'ammoniaque pure. S'il reste une partie non dissoute, on peut présumer la présence de l'**Iode.** On prend alors une partie de la liqueur primitive, on y ajoute, dans un tube à esssai, 3 ou 4 c. c. de sulfure de carbone et un peu d'eau de chlore. On agite fortement. L'iode mis en liberté par le chlore, se dissout dans le sulfure de carbone, qui possède alors une belle couleur violette;

4° La partie dissoute dans l'ammoniaque est filtrée, et introduite dans un tube d'essai avec un peu d'eau chlorée (excès) et d'éther sulfurique;

5° On agite fortement et on laisse reposer. Si l'éther, revenu à la surface du liquide, est coloré en jaune ou en rouge, on est assuré de la présence du **Brôme**;

6° La liqueur, débarrassée du brôme, précipite par un excès d'acide azotique. Le précipité est blanc et devient violet à la lumière : **Chlore.**

Traitement du troisième groupe.

1° La liqueur primitive est mélangée avec un peu d'acide sulfurique et quelques grains de cuivre métallique;

2° On chauffe le tout dans un tube à essai. S'il se dégage des vapeurs rutilantes, c'est que l'essai contient de l'acide **Azotique**;

3° On peut déceler la présence de l'acide **Chlorique** en précipitant par le nitrate d'argent un peu de la liqueur primitive (ou de solution azotique, si la matière était primitivement solide);

4° On filtre. On évapore à sec la liqueur filtrée et l'on calcine fortement. La matière, reprise par l'eau, doit de nouveau précipiter par le nitrate d'argent, car les chlorates deviennent, par la calcination, des chlorures; et l'absence de ces derniers étant évidente (on les précipite par le nitrate), la calcination ne peut en produire qu'aux dépens d'un chlorate.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

SECONDE PARTIE.

MATIÈRES ORGANIQUES.

SECONDE PARTIE.

Matières Organiques.

CHAPITRE PREMIER.

MATIÈRES AGRICOLES.

SOMMAIRE : I. ESSAI DES GRAINES. II. ANALYSE DES ENGRAIS. III. ANALYSE DES TERRES. IV. ANALYSE DES VÉGÉTAUX.

§ I. Essai des graines.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38.).

2. Liqueur titrée normale de soude caustique (Voir loc. cit.).

3. Chaux sodée pulvérisée.

4. Verre concassé (de la grosseur d'un pois).

5. Oxalate de chaux pur et sec.

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Azote total.
IV. Poids moyen.
V. Coefficients de germination de multiplicité, de pureté.
VI. Valeur culturale.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse, dans une capsule tarée, 5 grammes de graine. On porte le tout à l'étuve à 100°—110°;

2° Lorsque, par une dernière pesée, on ne constate plus de perte de poids, on note la perte totale, que l'on compte comme eau hygroscopique.

On ramène à 100 gr. de graine en multipliant par 20.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de graines dans une capsule de platine tarée;

2° On porte au moufle, jusqu'à ce que toute la matière soit *carbonisée*. Alors toute la matière organique étant enlevée, on renverse le charbon obtenu dans une capsule de porcelaine; on écrase les parties restées entières, et l'on ajoute à la poudre obtenue environ 200 c. c. d'eau bouillante, tant pour laver le pilon et la capsule de platine, que pour humecter la substance, qui doit nager librement dans l'eau;

3° On fait boullir. On filtre, et l'on a soin de conserver la liqueur, que l'on évapore à sec, avec précaution, dans une capsule de platine assez vaste, qu'on a le soin de tarer exactement avant l'usage;

4° On calcine, d'autre part, le filtre qui contient le charbon. Les cendres doivent devenir bien blanches, ou très légèrement grisâtres;

5° On mélange ces cendres avec le résidu sec de la capsule de platine tarée, en remuant avec un fil de platine, pour obtenir une homogénéité convenable;

6° On calcine une dernière fois légèrement (rouge sombre) et l'on pèse.

Déduction faite de la tare de la capsule, on a, pour les 10 gr. de graines employées, le poids des cendres.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

III. Dosage de l'azote total.

1° On pèse exactement 2 gr. de graine normale, broyée dans un moulin à café ordinaire, à deux ou trois reprises différentes;

2° On prépare alors un tube de verre vert, de 55 à 60 centimètres de longueur, d'une épaisseur de 2 m/m, et d'un diamètre intérieur de 1 centimètre et demi;

3° On ferme ce tube, à une extrémité, au moyen d'un chalumeau aérhydrique, dit lampe d'émailleur : on polit grossièrement à la lime l'autre extrémité restée ouverte;

4° On introduit dans ce tube, bien nettoyé, une colonne de 6 à 7 centimètres d'oxalate de chaux en poudre, bien pur et sec;

5° On met, à la suite, une colonne d'égale hauteur de chaux sodée en grains (gros comme des grains de blé) (1);

6° A cette colonne en succède une autre, composée de la substance à analyser mélangée intimement, dans un mortier de porcelaine émaillée, avec de la chaux sodée en poudre fine. — Cette colonne doit avoir environ 15 centimètres de longueur.

Dans l'opération qui consiste à mélanger les substances et à les introduire dans le tube, il va sans dire que la moindre perte de matière doit être bien soigneusement évitée;

7° On *lave* alors le mortier au moyen de la chaux sodée en poudre, et l'on introduit encore celle-ci dans le tube, jusqu'à ce que celui-ci soit plein à 15 centimètres;

8° On ajoute une dernière colonne de chaux sodée granulée de 6 à 7 centimètres, puis on nettoie le tube extérieurement et intérieurement avec un peu de papier à filtrer, de façon à ce que la chaux sodée, alcaline de sa nature, ne fausse pas les opérations suivantes;

(1) On pile grossièrement la chaux sodée, on la tamise sur un tamis très fin : la poudre ainsi obtenue est mise à part. On tamise alors sans pulvériser à nouveau à travers un tamis dont les mailles offrent un écartement de 3 m/m de côté : les grains obtenus sont mis à part, comme chaux sodée granulée.

9° On emplit le reste du tube avec du verre concassé bien propre et bien sec. Enfin on adapte un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, laissant passage à un tube de Will et Warentrapp ordinaire.

Nota. Pour bien réussir l'opération, on frappe alors légèrement le tube sur une table de façon que, par une série de légères secousses, on parvienne à créer, sur toute la longueur du tube, une petite *route* pour le dégagement des gaz.

10° On enveloppe le tube de clinquant recuit, et l'on renverse le tout, afin que le verre pilé ne touche pas le bouchon de caoutchouc, précaution qui a pour but d'empêcher que ce dernier, au contact du verre trop chaud, ne se fonde partiellement;

11° On place le tube ainsi préparé sur une grille à gaz (fig. 15). On s'arrange de façon à ce que la flamme du premier

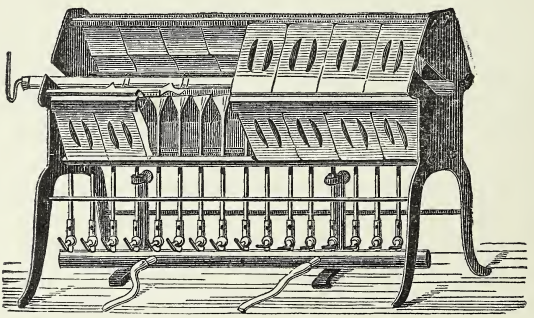


Fig. 15.

bec, en avant, ne chauffe que très peu le verre concassé, qui doit l'être uniquement par l'effet de la conductibilité de l'enveloppe métallique, et non directement (1).

12° On mesure alors exactement 10 c. c. de liqueur titrée d'acide oxalique normal. On les introduit dans le tube de Will et Warentrapp;

(1) Toujours pour éviter de brûler en partie le bouchon de caoutchouc.

13° On lave le bord du tube à l'aide d'un jet de pissette ménagé, et l'on ajoute un peu de teinture de tournesol ;

14° On grille la matière, en commençant par la partie la plus rapprochée du tube contenant l'acide. On chauffe légèrement, pour commencer, puis, peu à peu, plus fortement : on se règle, pour la conduite de l'opération, sur la force du dégagement des gaz ;

15° Quand on est arrivé à chauffer l'extrémité du tube contenant l'oxalate et que cette substance elle même, qui sert à balayer le tube au moyen des gaz que produit sa décomposition, ne paraît plus rien céder, on éteint brusquement le feu, et l'on verse quelques gouttes d'eau froide sur le tube de verre vert, près du bouchon de caoutchouc, pour déterminer une rupture. Enfin, on enlève le tube de Will avec précaution pour procéder au titrage ;

16° Si, dans le courant de l'opération, il arrivait que le tournesol devint bleu, par le fait de la saturation de l'acide, on ajouterait sans tarder une nouvelle quantité, exactement mesurée à l'aide d'une pipette à deux traits, d'acide titré, et l'on continuerait l'opération.

Le titrage de l'acide libre (resté non saturé après le dégagement des gaz) se fait ainsi :

17° On verse avec précaution le contenu du tube de Will et Warentrapp dans un vase à titrer cylindrique. On lave le tube à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, de manière à enlever toute trace d'acide ;

18° On verse alors, au moyen d'une burette graduée, la quantité de liqueur titrée normale de soude caustique nécessaire pour ramener au bleu le liquide rouge ;

19° Les deux liqueurs titrées étant normales, et par conséquent se neutralisant volume à volume, on retranche du volume total d'acide employé celui de soude caustique nécessitée par le titrage : le reste (compté en centimètres cubes) est multiplié par 0,014. Le produit indique l'azote pour 2 gr. de matière (prise d'essai).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

Détermination du poids moyen.

1° On pèse 10 gr. de grains pris au hasard. On en compte exactement le nombre ;

2° On obtient le poids moyen en divisant le poids total (10 gr.) par le nombre de grains trouvés.

Le quotient indique le poids moyen.

Détermination des coefficients de germination, de multiplicité et de pureté.

1° On emplit de terreau tamisé (terre végétale) une boîte en bois rectangulaire de 25 centimètres de longueur, 10 ou 12 centimètres de largeur et 6 à 7 centimètres de profondeur ;

2° On ménage alors, au moyen d'un bout d'agitateur, de petits trous d'une profondeur de 4 à 5 millimètres, et distancés entre eux d'un centimètre et demi en chaque sens. On en fait 50, disposés sur 5 rangées de 10 trous chacune ;

3° On introduit un grain dans chacun des trous, puis on tamise de la terre végétale, jusqu'à ce que les grains soient totalement couverts, puis on ajoute encore une couche d'environ 5 millimètres d'épaisseur ;

4° A l'aide d'une petite planchette munie d'une poignée, on foule légèrement sur toute la surface de la terre, aussi également que possible ;

5° L'appareil est porté dans un lieu chaud (20° à 25° centigrades). La chaleur doit y être toujours égale, autant que possible.

On arrose, matin et soir, avec de l'eau tiède (+ 20°— 25° environ) ;

6° On attend le nombre de jours nécessaires pour que tous les bons grains lèvent. Après 10 à 12 jours environ (terme moyen), l'essai est terminé ;

7° On compte alors :

A. Le nombre de grains ayant germé.

B. Le nombre des germes (un grain peut en fournir plusieurs).

C. On examine la nature de la pousse (afin de se rendre compte si elle appartient à une graine étrangère ou normale).

8° Le nombre de grains germés, divisé par 50 (nombre des grains semés), donne le coefficient de germination ;

9° Le nombre total des germes, divisé par le nombre de grains germés, donne le coefficient de multiplicité ;

10° Le nombre de germes appartenant à des graines normales, divisé par le nombre total des graines germées, donne le coefficient de pureté.

Détermination de la valeur culturale.

1° D'après M. Petermann, professeur à la station agronomique de Gembloux, on obtient un coefficient de valeur culturale en multipliant le coefficient de pureté par le coefficient de germination et en divisant par 100.

§ II. Analyse des engrais.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse. —Observations.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Partie 1re, Livre 1er, Chap II, § II, page 38.).

2. Liqueur titrée de soude caustique normale (Voir Loc. cit.).

3. Solutions concentrées :

1° de phosphate de soude ;
2° d'acide citrique ;
3° de chlorure de magnésium ;
4° de chlorure de platine à 5 o/o.

4. Liqueur de citrate d'ammoniaque, composée de :

Acide citrique, 400 gr.
Ammoniaque pure, 500 c. c.

Faire un litre, à l'aide d'ammoniaque pure.

5. Formiate de soude cristallisé. — Hyposulfite de soude cristallisé et pur.

6. Sulfate de fer ammoniacal pur.

7. Magnésie calcinée.

8. Teinture de tournesol sensible (Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37.).

9. Paraffine pure. Soufre (fleur de).

10. Charbon de bois léger pulvérisé et tamisé.

11. Acide chlorhydrique pur. — Acide acétique pur. — Ammoniaque pure.

12. Acide nitrique pur et fumant.

13. Alcool éthéré (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. II, § VII, page 84.).

CORPS A DOSER.

I. Eau hygroscopique.
II. Matières minérales.
III. Matières organiques.
IV. Azote nitreux.
V. Azote nitrique.
VI. Azote ammoniacal.
VII. Azote organique.
VIII. Acide phosphorique total.
IX. Acide phosphorique soluble dans le citrate.
X. Acide phosphorique soluble dans l'eau.
XI. Magnésie.
XII. Potasse.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 5 gr. de l'engrais rendu bien homogène, et surtout bien pulvérisé ou divisé ;

2° On les introduit dans une capsule tarée, et l'on porte à l'étuve, jusqu'à ce que l'on ne constate plus de perte de poids (température 100°—110°) ;

3° On pèse une dernière fois. La perte de poids constatée représente l'eau hygroscopique pour 5 gr. d'engrais.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. L'analyse d'un engrais, à notre avis, nécessite toujours le dosage de l'eau. En effet, il nous est arrivé plusieurs fois de faire des analyses d'engrais, concurremment avec d'autres chimistes, et nous eûmes souvent à constater des différences provenant du degré d'humidité des substances, qui n'était pas le même : les échantillons étant envoyés dans des sacs de toile spéciaux prenaient ou perdaient de l'eau, selon les circonstances; de là, différents entre vendeurs et acheteurs. Le dosage de l'eau évite tous ces ennuis, et nous avons eu l'occasion de le démontrer clairement à plusieurs fabricants d'engrais ou cultivateurs.

II. Dosage des matières minérales.

1° On pèse 10 gr. d'engrais dans une capsule de platine tarée;

2° On porte au moufle qui doit être rouge, puis on carbonise la matière en baissant le feu; alors, et seulement quand toute la matière organique est détruite, on élève la température pour incinérer le charbon produit;

3° Lorsque les cendres sont bien blanches, on laisse refroidir et l'on pèse;

4° Déduction faite du poids de la capsule, on connaît la quantité de matières minérales contenue dans 10 gr.

On ramène à 100 gr., en multipliant par 10.

III. Évaluation des matières organiques.

1° On additionne les chiffres trouvés pour l'eau hygroscopique et les matières minérales;

2° La différence fournit les matières organiques.

IV. Dosage de l'azote nitreux.

1° Les nitrites et les nitrates étant solubles dans l'eau, on commence par préparer une dissolution de la façon suivante:

On pèse 10 gr. d'engrais, qu'on introduit avec 175 ou 200 c. c. d'eau distillée dans un ballon de verre d'une capacité de 250 c. c. environ;

2° On porte le ballon au bain-marie à la température de l'eau bouillante et on l'y maintient pendant 2 heures 1/2;

3° On transvase la matière refroidie dans un ballon jaugé de 250 c. c. et l'on forme, avec les eaux de lavage, à froid, le volume indiqué;

4° On filtre le liquide. On en prélève 50 ou 100 c. c. correspondants à 2 gr. ou 4 gr. d'engrais normal, pour y doser l'azote nitreux.

D'autre part :

1° Dans un ballon de verre à fond plat (fig. 16), d'un litre de capacité, on introduit 15 gr. de sulfate de fer ammoniacal, 125 à 130 c. c. d'acide acétique cristallisable, et 50 à 60 c. c. d'eau distillée;

2° On ajuste sur le ballon un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l'un livre passage à un tube effilé par un bout, à entonnoir et à robinet de verre. La pointe effilée doit arriver environ au milieu de la partie sphérique du ballon;

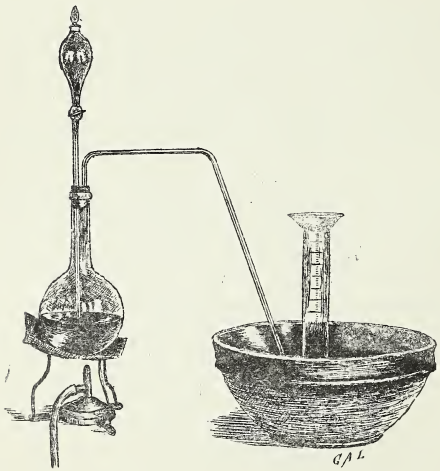


Fig. 16.

3° Le second trou du bouchon de caoutchouc porte un tube abducteur de gaz recourbé deux fois à angle droit, et cintré, à son extrémité, afin de permettre à l'opérateur de l'engager avec facilité sous une éprouvette;

4° On place le ballon sur une plaque de tôle mince, ou de terre cuite, qui repose sur un fourneau à gaz;

5° On engage le tube abducteur dans une cuve à eau;

6° On fait bouillir le contenu du ballon, afin de chasser

totalement l'air qui s'y trouve, au moyen de la vapeur d'eau et d'acide qui se produit. On chasse également l'air contenu dans le tube à entonnoir, en versant de l'eau dans ce dernier, et en ouvrant le robinet.

L'air est chassé par la colonne liquide. On referme le robinet avant que l'entonnoir ne soit complètement vide ;

7° Lorsqu'on s'aperçoit d'une tendance à l'absorption, ce à quoi l'on reconnaît que l'appareil est bien purgé d'air, on introduit dans l'entonnoir de l'appareil, à l'aide d'une pipette jaugée, les 50 ou 100 c. c. de dissolution sur lesquels on doit opérer : on place une éprouvette graduée de 500 c. c. de capacité, que l'on remplit d'eau au préalable, sur la cuve à eau : on engage dessous l'extrémité du tube abducteur de gaz. Puis, ouvrant le robinet par saccades, afin d'empêcher la sortie des vapeurs qui se trouvent dans le ballon, on introduit par petites portions le liquide essayé dans l'appareil. Le gaz se dégage et se rend dans l'éprouvette, sous forme de bioxyde d'azote ;

8° Après introduction de tout le liquide d'essai, on lave une ou deux fois avec de l'eau distillée, en suivant toujours le même mode d'opérer : enfin on pousse l'opération jusqu'à ce qu'une nouvelle tendance à l'absorption commence à se produire.

Nota. On ne doit jamais introduire les liquides rapidement, car, en tombant dans une atmosphère de vapeur, ceux-ci déterminent une condensation d'autant plus accentuée que le volume de liquide est plus considérable et qu'il est plus froid. Il ne faut pas s'exposer à dépasser une certaine limite, car on pourrait compromettre gravement le résultat de l'opération.

9° On transporte alors l'éprouvette remplie de gaz, avec les précautions habituelles, sur une cuve à eau : on prend la température, et l'on note la pression. On amène le niveau de l'eau qui reste dans l'éprouvette au niveau du liquide de la cuve, et l'on fait la lecture du volume de gaz.

Au moyen d'un tableau spécial (voir à la fin du volume) on peut ramener, par une simple multiplication, le volume de gaz obtenu à la pression et à la température normales ;

10° On multiplie par 0,0006297 le chiffre qui représente le volume de gaz *ramené*. Le produit est égal au poids d'azote nitreux contenu dans les 50 ou dans les 100 c. c. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50 ou par 25, selon ce que l'on a prélevé de matière pour l'opération (2 gr. ou 4 gr. de matière réelle).

V. Dosage de l'azote nitrique.

1° Le dosage de l'azote nitrique n'est que la suite du précédent.

On remplace l'éprouvette qui contient le gaz dégagé par une autre semblable, pleine d'eau;

2° On ajoute, par petites portions, jusqu'à cessation de tout effet, de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir et à robinet, en se conformant aux prescriptions recommandées ci-dessus;

3° On mesure le gaz dégagé comme dans l'opération précédente, et l'on applique au volume *ramené* à 0 et à 760 le même multiplicateur, soit 0,0006297;

4° On ramène à 100 gr. de matière normale, par un calcul identique au précédent.

VI. Dosage de l'azote ammoniacal (1).

1° On pèse 5 gr. de matière normale, que l'on introduit dans un ballon de 500 c. c. de capacité avec 250 c. c. d'eau, un volume de 75 à 80 c. c. de magnésie calcinée en poudre, et 1 ou 2 gr. de paraffine pure, coupée en petits morceaux;

2° On ajuste un bouchon de caoutchouc percé d'un trou destiné à livrer passage à un tube abducteur relié à un serpentin de verre, refroidi constamment à l'aide d'un courant d'eau froide. — On place le ballon sur un fourneau à gaz;

3° L'extrémité du serpentin de l'appareil plonge dans un vase à titrer cylindrique, dans lequel on introduit, à l'aide d'une pipette graduée, 10 ou 20 c. c. d'acide sulfurique ou d'acide oxalique titré, normal, et quelques gouttes de teinture

(1) On se sert de l'appareil représenté dans la figure 10, à la page 64 de cet ouvrage.

de tournesol. On étend d'un peu d'eau, avec un jet de pissette, afin de nettoyer les bords du vase;

4° Les choses étant en cet état, on chauffe d'abord avec précaution, afin que la mousse produite ne trouble pas l'opération; puis, peu à peu, on porte à l'ébullition;

5° On distille ainsi un bon tiers du liquide. Si, dans le courant de l'opération, il arrivait que l'alcali dégagé sature l'acide titré, on s'empresserait d'ajouter encore 10 c. c. bien mesurés de ce dernier;

6° L'opération étant achevée, on retire d'abord le vase à titrer. On lave avec un jet de pissette l'extrémité du serpentin : enfin on éteint le feu et l'on procède au titrage;

7° On verse, au moyen d'une burette graduée, de la liqueur de soude caustique titrée jusqu'à virage au bleu de la liqueur d'épreuve;

8° On retranche alors du volume total d'acide normal le volume de liqueur de soude employé, et la différence, qui représente l'acide réellement utilisé, est multipliée par 0,014.

Le produit représente l'azote ammoniacal pour 5 gr. de prise d'essai (en multipliant par 0,017, le produit donne l'ammoniaque pour 5 gr.).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VII. Dosage de l'azote organique (1).

Nota. Les analyses d'engrais ne comportent pas toujours le dosage de l'azote sous toutes ses formes. Dans bien des cas on se borne à déterminer l'azote total contenu dans la substance. Le procédé à la chaux sodée décrit plus haut (voir Partie 2me, Chap. I, § I, Dosage III) fournit l'azote total lorsque la substance ne contient pas de nitrates.

Le premier, Mr Henri Pellet, chimiste de la Compagnie de Fives-Lille, démontra que la présence d'une substance hydrocarbonée en proportion suffisante aidait l'action décomposante de la chaux sodée sur les nitrates : il proposa d'ajouter à cette dernière substance une certaine proportion de fécule.

(1) On décrira ici le dosage de l'azote total. On indiquera ensuite comment cette analyse permet de calculer l'azote organique.

Plus tard, M. Rémont, chimiste au Ministère de l'agriculture, proposa de remplacer la fécule par du sucre.

L'acétate de soude fut aussi proposé par M. Guyard, dans le même but. Mais l'emploi de ces substances nécessite des précautions dans la manière même d'opérer; et souvent, quoiqu'on fasse, il reste une certaine proportion de nitrates, qui n'est pas décomposée.

Dans ces derniers temps, M. Ruff, chimiste anglais, proposa l'emploi de l'hyposulfite de soude pur, mélangé de soufre et de charbon.

Le procédé Ruff est maintenant d'un usage général. C'est celui que nous décrirons de préférence. Il donne les meilleurs résultats qu'on puisse désirer.

1° L'on procède exactement comme il a été décrit précédemment à l'analyse des graines (loco citato), à l'exception de ce qui suit :

Au lieu d'employer de la chaux sodée pulvérisée pure, pour griller avec la substance, on se sert du mélange suivant :

Hyposulfite de soude pur .	21	parties
Charbon de bois pulvérisé .	5	»
Soufre (fleur de) . . .	6	»
Chaux sodée ordinaire . .	18	»

2° On a soin au préalable de vérifier la pureté des matières employées par une opération à blanc;

3° Le titrage se fait de la façon décrite précédemment, à l'endroit indiqué;

4° Le poids de l'azote total étant connu, il suffit de retrancher la teneur en azote ammoniacal et en azote nitrique : la différence est calculée comme azote organique.

VIII. Dosage de l'acide phosphorique total.

1° On pèse 10 gr. de matière normale. On calcine légèrement dans une capsule de platine, pour détruire les matières organiques;

2° On humecte avec l'acide chlorhydrique, et l'on calcine pour insolubiliser la silice;

3° On laisse refroidir. On reprend par l'acide chlorhydrique étendu (2 parties d'eau et 3 d'acide) et l'on fait chauffer, afin de faire entrer tout le phosphate en dissolution;

4° On fait exactement 250 c. c. avec la matière refroidie;

5° On agite et l'on filtre. On prélève 100 c. c. de cette liqueur pour doser l'acide phosphorique total, et l'on conserve le reste du liquide filtré pour doser la magnésie (voir ci-après);

6° On ajoute aux 100 c. c. prélevés, qui représentent 4 gr. de l'engrais normal, d'abord un peu d'eau, puis 30 à 40 c. c. d'une solution concentrée de chlorure de magnésium;

7° On additionne ensuite d'ammoniaque jusqu'à précipitation, puis d'acide citrique en solution saturée et bien limpide, pour redissoudre le précipité formé : enfin de l'ammoniaque pour alcaliniser;

8° Si cette dernière addition produit un précipité, on redissout ce dernier à l'aide d'acide citrique : on alcalinise ensuite par l'ammoniaque, en continuant ces additions d'acide et d'alcali jusqu'à ce que le liquide soit *clair*, *alcalin* et *froid;*

9° On agite fortement, pour précipiter le phosphate, et après 6 heures de repos on filtre, et on lave avec un mélange de 9 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque pure;

10° On laisse égoutter, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée. On ajoute un peu d'acide azotique fumant au charbon noir que l'on obtient par la calcination, et l'on porte à nouveau au moufle. Les cendres deviennent alors parfaitement blanches;

11° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids du précipité est multiplié par 0,64. Le produit représente, pour les 4 gr. de prise d'essai, l'acide phosphorique existant.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

IX. Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque (dit assimilable).

1° On pèse 5 gr. de matière normale. On les triture avec de l'eau bouillante (50 c. c. en deux ou trois fois), puis avec 80 ou 100 c. c. de liqueur de citrate d'ammoniaque, en ajoutant encore ce liquide par 2 ou 3 fois différentes, et décantant sur un filtre après chaque opération;

2° On lave alors avec quelques centimètres cubes d'eau distillée bouillante;

3° On ajoute à la totalité du liquide ainsi obtenu 35 ou 40 c. c. de solution très concentrée de chlorure de magnésium pur; enfin (la liqueur est nécessairement claire et alcaline) on agite vigoureusement à l'aide d'un agitateur, en frottant les parois du verre à analyse, et on laisse en repos pendant 8 à 10 heures;

4° On filtre alors, et on lave avec de l'eau ammoniacale au 10e (1 partie d'ammoniaque pure, et 9 d'eau distillée). Enfin on calcine le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée, et l'on ajoute aux cendres un peu d'acide nitrique pur et fumant, qui, par l'effet d'une nouvelle calcination, permet d'obtenir des cendres totalement blanches;

5° On pèse la substance refroidie, et le poids du précipité pesé, déduction faite de la tare de la capsule, est multiplié par 0,64. Le produit représente le phosphate *dit assimilable*, pour 4 gr. de matière (prise d'essai réelle).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

X. Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.

1° On pèse 5 ou 10 gr., selon la richesse présumée. Cette appréciation peut avoir comme base le résultat du précédent dosage, car il est évident que l'engrais ne renferme pas plus de phosphate soluble à l'eau qu'il n'en renferme de *rétrogradé* (1);

(1) On appelle phosphate rétrogradé celui qui, soluble dans l'eau dès le principe, est devenu insoluble dans ce véhicule par la suite, sous diverses influences. M. Joulie prouva le premier que ces phosphates étaient solubles dans une solution d'un sel à base d'ammoniaque et à acide organique, tel qu'oxalate, citrate, etc. On a donné le nom d'*assimilables* à ces phosphates, nom jugé impropre, dans la suite, à cause de la confusion qu'il peut faire naître au sujet des phosphates qui ne sont solubles que dans les acides forts, et qui cependant, au sein de la terre, s'assimilent également aux végétaux.

2° On introduit cette prise d'essai, avec de l'eau distillée bouillante, dans un ballon de verre jaugé de 250 c. c. On laisse en digestion pendant 4 ou 5 heures en agitant de temps en temps ;

3° On forme le volume à froid, et l'on agite pour rendre homogène. On filtre et l'on prélève 200 c. c., qui correspondent à 4 gr. ou à 8 gr. de matière, selon qu'on a pesé 5 ou 10 gr. d'engrais pour cette opération ;

4° On ajoute 30 à 40 c. c. de chlorure de magnésium et un peu d'ammoniaque pour alcaliniser. Si l'alcali produisait un précipité, on ajouterait un excès d'acide citrique en dissolution, puis on rendrait alcaline la liqueur claire afin d'avoir, définitivement, une liqueur *alcaline* et *froide*, qui soit en même temps bien limpide ;

5° On agite alors fortement, et cette agitation doit déterminer le précipité ;

6° Après 24 heures de repos, on filtre la liqueur, et on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale au dixième ;

7° On laisse égoutter, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée au préalable ;

8° On ajoute aux cendres charbonneuses obtenues par la première calcination un peu d'acide azotique fumant, pour humecter : puis on porte de nouveau au moufle, et l'on calcine. Les cendres doivent devenir absolument blanches ;

9° On laisse refroidir et l'on pèse. Du poids total on déduit la tare de la capsule. La différence, multipliée par 0,64, donne la quantité d'acide phosphorique soluble dans l'eau, pour les 4 ou 8 gr. de prise d'essai réelle.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25 (ou par 12,5 selon la prise d'essai).

XI. Dosage de la magnésie.

1° On opère sur 100 c. c. de liquide filtré obtenu à l'aide de 10 gr. de matière normale (voir Dosage VIII, n° 5) ;

2° On prélève cet échantillon correspondant à 4 gr. de

matière, et l'on additionne de 35 à 40 c. c. de phosphate de soude en dissolution saturée ;

3° Le reste du dosage se fait absolument comme celui de l'acide phosphorique total : le précipité, déduction faite du poids de la capsule, est multiplié par 0,36 ;

4° Le produit de l'opération fait connaître la magnésie contenue dans les 4 gr. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

XII. Dosage de la potasse.

1° On prend, selon la richesse, un poids de 5 ou 10 gr. d'engrais. On calcine au rouge sombre, dans une capsule de platine, afin de les débarasser des matières organiques. On a soin de ne pas calciner à une température plus élevée, afin de ne pas volatiliser en partie le chlorure de potassium : mais il faut cependant que ce traitement fasse disparaître la totalité des sels ammoniacaux ;

2° Le produit calciné est introduit dans un petit ballon de verre avec 75 ou 80 c. c. d'eau, et le tout est mis en digestion, dans un bain-marie bouillant, pendant deux heures environ ;

3° On transvase, après refroidissement, dans un ballon jaugé de 100 c. c., et l'on parfait le volume à la température ordinaire ;

4° On filtre, et l'on prélève 50 c. c. pour y doser la potasse. Ce volume correspond donc à 2 gr. 5 ou à 5 gr. de matière ;

5° On ajoute un volume égal de solution de chlorure de platine à 5 % et l'on évapore le tout *presque* à siccité au B. M., dans une capsule de porcelaine ;

6° On reprend cette matière par l'alcool éthéré (voir Partie 1re, Livre 2, Chap. II, § VIII, page 84). Le lavage s'effectue avec le même liquide ;

7° On laisse égoutter ; on place alors l'entonnoir sur une petite capsule de porcelaine bien lisse et bien émaillée,

à fond plat (7 à 8 centimètres de diamètre), et l'on verse de l'eau distillée bien bouillante sur la matière jaune contenue dans le filtre ;

8° Le liquide filtré recueilli est additionné d'un demi gramme environ de formiate de soude cristallisé ;

9° On chauffe au B. M. Le liquide se décolore et laisse déposer une poudre noire de platine réduit ;

10° On filtre et on lave d'abord à l'eau bouillante, puis à l'eau additionnée d'un dixième d'acide chlorhydrique. On laisse égoutter ;

11° On calcine dans une petite capsule de platine tarée. Le poids total, diminué du poids de la capsule, est multiplié par 0,477. Le produit indique la potasse contenue dans le liquide à essayer.

On ramène à 100 gr. d'engrais normal, en multipliant par 40, ou par 20, selon que l'on a agi sur 2 gr. 5 ou 5 gr. de matière *réelle*.

Nous donnerons ici le tableau dressé d'après les résultats de MM. Boussingault et Payen, indiquant la composition d'engrais divers. Cette transcription peut guider l'expérimentateur, le cas échéant.

Tableau de la valeur comparative des engrais.

DÉSIGNATION.	EAU NORMALE.	Azote o/o de matière		Titre à l'état		Equivalent à l'état	
		sèche.	humide.	sec.	humide.	sec.	humide.
Fumier de ferme (moyenne)	79.3	1,95	0,41	100	100	100	100
Fumier d'aubergiste du midi de la France	60,6	2,08	0,79	107	197	94	51
Eau de fumier	99,6	1,54	0,06	78	2	127	68
Paille fraîche de froment d'Alsace(1838).	19,3	0,30	0,24	15	60	650	167
Paille de froment ancienne des environs de Paris	5,3	0,53	0,49	27	122,5	367	82
Paille de froment partie supérieure	5,3	0,43	0,41	22	102,5	453	98
— — parties voisines de l'épi (épi compris)	9.4	1,42	1,33	73	332,5	137	30
Paille de seigle d'Alsace	12,2	0,20	0,17	10	42,5	975	235
— des environs de Paris 1841.	12,6	0,50	0,42	26	105	390	95
Paille d'avoine d'Alsace	21,0	0,36	0,28	18	70	542	143
— d'orge —	11,0	0,26	0,23	13	57,5	750	174
Balles de froment	7,6	0,94	0,85	48	212,5	207	47
Paille de pois	8,5	1,95	1,79	100	447,5	100	22
— millet	19,0	0,96	0,78	49	195	203	51
— sarrazin	11,6	0,54	0,48	27	120	361	83
— lentilles	9,2	1,12	1,01	57	250	174	40
Tiges de topinambours	12,9	0,43	0,37	22	92,5	453	108
Fanes de madia ayant donné graines	14,3	0,66	0,57	33	142,5	295	70
Fanes, engrais vert avant la graine	70,6	1,53	0,45	79	113	126	89
Genêt sec. tiges et feuilles	10,4	1,37	1.22	70	305	142	33
Fanes de betteraves champêtres	88,9	4,50	0,50	230	125	43	80
— de pommes de terre	76,0	2,30	0,55	117	137,5	85	73
— de carottes	70.9	2,94	0,85	150	212,5	66	47
Feuilles de bruyère séchées à l'air	7,0	1,90	1,74	97	435	103	23
— de poirier tombées en automne.	14,5	1,59	1,36	81,5	340	127	29
— de chêne —	25,0	1,57	1,18	80	293	125	34
— de peuplier —	51,1	1,17	0,54	66	134	167	74
— de hêtre —	39,3	1,91	1,18	78	294	102	34
— d'acacia —	53,6	1,56	0,72	80	180	125	56
Buis (rameaux et feuilles)	59,3	2,89	1,17	147	293	68	34
Racines de trèfles en fanes, desséchées à l'air	9,7	1.77	1,61	90	402,5	110	25
Fucus digitatus, séché à l'air	39,2	1,41	0,86	72	215	139	46
— saccharinus	40,0	2,29	1,38	117	345	85	29
— — sortant de la mer	75,5	»	0,54	»	135	»	74
Goëmon dit brûlé	3,8	0,40	0,38	20	95	288	105
Coquilles d'huitres	17,9	0,40	0,32	20	80	488	125
Coquillages de mer desséchés de Dunkerque	»	0,05	0,05	3	13	3750	769
Vase de la rivière de Morlaix	3,7	0,42	0,40	21	100	464	100
Trez de la rade de Roscoff	0,5	0,14	0,13	7	32,5	1393	308

DÉSIGNATION.	EAU NORMALE.	Azote o/o de matière		Titre à l'état		Equivalent à l'état.	
		sèche.	humide.	sec.	humide.	sec.	humide.
Merl sable de mer	1,0	0,52	0,51	26,5	128	377	78
Morue salée	38,0	10,86	6.70	557	1675	18	6
— lavée pressée, séchée à l'air	10,0	18,74	16,86	961	4215	10	2,5
Sciure de bois de sapin	26,0	0,72	0,54	36	135	256	74
Graines de lupin blanc de Toscane, bouillies et séchées	10,5	4,35	3,49	223	872,5	45	11,5
Touraillons d'orge	6.0	4,90	4,51	251	1127,5	40	9
Marc de raisin	48,2	3,31	1.71	169	427,5	57	23
Tourteau de lin	13,4	6,00	5,20	307	300	33	8
— de colza	10,5	5,50	4,92	282	1230	35	8
— d'arachide	6,6	8,89	8,33	455	2082,5	21	4,5
— de madia	11,2	5,70	5,06	292	1265	34	8
— de cameline	6,5	5.93	5,52	304	1378	33	7,25
— de chênevis	5,0	4,78	4,21	245	1052	41	9,5
— de pavot	6.0	5,70	5,36	292	1340	34	7,5
— de faînes	6,2	3,53	3,31	181	828	55	12
— de noix	6,0	5,59	5,24	287	1310	35	7,5
— de graines de coton	11,0	4,52	4,02	232	1000	32	10
— d'épuration des graines vertes par la sciure de peuplier	10.0	3,92	3,54	201	885	50	11,25
Marc de pommes à cidre, séché à l'air.	6,4	0,63	0,59	32	147	309	68
— de houblon	73,0	2.23	0,56	114	140	88	67
Pulpe de betteraves séchée à l'air	9.3	1,26	1,14	64	285	155	35
— — sortant de la presse	70,0	»	0,58	64	85	»	106
Tranches de betteraves épuisées (procédé de Dombasle)	94,5	1,76	0,01	90	2	111	4137
Pulpe de pommes de terre	73,0	1,95	0,53	100	131,5	100	76
Suc de pommes de terre reposé et décanté	95,4	8,28	0,38	425	94	23	106
Eaux de lavage des féculeries à 4 vol. d'eau	99,2	8.28	0,07	425	17,5	»	571
Dépôt des eaux de féculerie égouttées en tas	80,0	1,80	0,36	92	90	108	111
Dépot des eaux de féculerie séché à l'air.	15,0	1,81	1,54	92	384,5	»	24
Excréments solides de vaches	85,9	2,30	0,32	117	80	84	125
Urine de vache	88,3	3.80	0,44	194	110	51	91
Excréments mixtes de vaches	84,3	2,59	0,41	132	102,5	75	98
— solides de cheval	75,3	2,21	0,55	113	137,5	88	73
Urine de cheval (buvant peu)	79,1	12,50	2,61	641	652,5	15,5	15,33
Excréments mixtes de cheval	75,4	3,02	0,74	154	185	64	54
— de porcs	81,4	3,37	0,63	172	157,5	58	63
— de moutons	63,0	2,99	1,11	153	277,5	65	36
— de chèvres	46,0	3,93	2,16	201	540	50	18,5
Engrais flamand liquide à l'état normal.	»	»	0,19	»	47,5	»	210
— — —	»	»	0,22	»	55	»	182
Poudrette de Belloni séchée à l'air	12,5	4,40	3,85	225	962	44	10,33
— de Monfaucon	41,4	2,67	1,56	137	390	73	25,5

DÉSIGNATION.	EAU NORMALE.	Azote o/o de matière		Titre à l'état		Equivalent à l'état	
		sèche.	humide.	sec.	humide.	sec.	humide.
Urine séchée à l'étuve	9,6	17,56	16,85	900	4213	11	2,3
— liquide, ammoniacale	96,9	23,11	0,72	1133	179	8,5	56
Noir aminalisé, préparé depuis 11 mois.	44,6	1,96	1,09	100,5	272	98	37
— récent des camps, près Paris	42,0	2,96	1,24	151,6	310,5	66	32
— engrais dit hollandais fabriqué à Lyon	44,1	2,48	1,36	127	340	79	29,5
Herbes marines animalisées de Marseille, séchées à l'étuve	12,1	2,73	2,40	140	600	7	16,5
Colombine de Bechelbroun	9,6	9,02	8,30	462	2075	21,5	5
Guano importé en Angleterre à l'état ordinaire	19,6	6,20	5,00	323	1247	31,5	80
Guano passé au tamis	23,4	7,05	5,40	361	1349	28	74
— importé en France	11,3	15,73	13,95	807	3487	12,5	26,5
Litière de vers à soie, 5e âge	14,3	3,48	3,29	178,7	827	56	12
— 6e âge	11,4	3,71	3,29	190	822	53	12
Chrysalide de vers à soie	78,5	8,99	1,94	461	485	21,5	20,5
Hannetons	77,0	13,93	3,20	714	801	14	13
Chair musculaire chauffée à l'air	8,5	14,25	13,04	730	3260	13,5	3
Sang sec soluble (tel qu'on l'expédie)	21,4	15,50	12,18	795	3045	12,5	3,25
— liquide des abattoirs	81,0	»	7,95	795	736	»	13,33
— — des chevaux épuisés	82,5	»	2,71	795	580	»	15
Sang coagulé sortant de la presse	73,5	17,00	4,51	871	1128	11,5	9
— séché en fabrique (insoluble)	12,5	17,00	14,88	871	3719	11,5	2,75
Résidu de bleu de Prusse animalisé de sang	53,4	2,80	1,31	144	326	7	30,5
Os fondus, séchés à l'air	7,5	7,58	7,02	388	1754	26	6
— humides livrés par les fondeurs	30,0	»	5,31	»	1326	»	7,5
Os non fondus, renfermant 0,10 de graisse	8,0	»	6,22	»	1554	»	6,5
Résidus de colle d'os	42,0	0,91	0,53	47	133	214	76
Marcs de colle livrés par le fabricant	33,6	5,63	3,73	288,4	933,5	35	11
Pain de créton	8,2	12,93	11,88	663	2969	15	3,33
Noir des raffineries tel qu'on l'expédie.	47,7	2,04	1,06	104	265	96	38
— des raffineries, expédié de Paris.	27,7	19,01	13,75	974	3437	103	28
Ecume de défécations (sucrerie de Vigueux)	67,0	1,58	0,54	81	134	127	75
Noir anglais (sang chaux suie)	13,5	8,02	6,95	411,4	1738	24	6
Plumes	12,9	17,61	15,34	903	3835	11	2,5
Bourres de poil de bœuf	8,9	15,12	13,78	775	3445	13	3
Chiffons de laine	11,3	20,26	17,98	1039	4495	9,5	2,25
Râpures de cornes	9,0	15,78	14,36	809	3590	12,83	3
Suie de houille	15,6	1,59	1,35	81	337,5	122	30
— de bois	5,6	1,31	1,15	67	287,5	149	35
Cendres de Picardie	9,2	0,71	0,65	36	162,5	275	62
Terreau de crotin desséché à l'étuve	»	1,03	»	53	»	189	33

§ III. Analyse des terres arables.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent (Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, page 22).
2. Acide chlorhydrique pur. Acide azotique pur.
3. Chlorate de potasse cristallisé.
4. Ammoniaque liquide.
5. Dissolutions concentrées :
   1° de chlorure de baryum;
   2° d'oxalate d'ammoniaque;
   3° d'acide citrique pur;
   4° de chlorure de magnésium pur.
6. Carbonate de chaux en poudre fine, pur.
7. Papier parchemin (pour dialyse).

CORPS A DOSER.

I. Détermination de la proportion de pierres, cailloux, gravier et de la terre végétale.
II. Humidité (eau hygroscopique).
III. Matière organique totale.
IV. Matières minérales (total des).
V. Silice et sable.
VI. Fer et alumine.
VII. Chaux.
VIII. Magnésie.
IX. Acide sulfurique total.
X. Acide phosphorique total.
XI. Acide carbonique.
XII. Chlore.
XIII. Matière dialysable.
XIV. Acide humique.

Nota. Le dosage de l'azote a été omis à dessein. En effet, dans la pratique on peut douter de son exactitude, due en grande partie à la difficulté de l'échantillonnage. Le dosage s'opère sur 10 gr. environ et la terre du champ dans lequel on doit doser l'azote, sur 50 centimètres de profondeur par exemple, représente un poids de beaucoup trop disproportionné avec le poids d'essai.

Il est vrai qu'on appliquerait le même raisonnement à l'analyse entière. Mais on peut répondre à cela que les déductions que l'on peut tirer du dosage de l'azote ont une plus grande importance que celle que l'on pourrait tirer du dosage des autres corps; car une très petite quantité d'azote produit en général un effet utile plus considérable sur les végétaux qu'une quantité notable des autres substances : aussi une erreur d'application est-elle d'autant plus à redouter que les conclusions seraient entachées d'une erreur plus forte.

Si dans un cas particulier on jugeait nécessaire de doser l'azote, on opérerait sur 10 ou 15 gr. de terre desséchée à 100°—110°, et l'on opérerait comme nous avons indiqué plus haut (Voir Partie 2e, Chap. I, § I, Dosage III).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination des pierres, cailloux, gravier et terre arable.

Nota. On opère souvent cette détermination par lévigation. Nous préférons la méthode suivante :

1° On pèse 5 kilogrammes de terre à essayer. On la tamise à travers trois différents tamis dont le premier est formé de mailles présentant un écartement de 10 millimètres;

2° Ce qui reste sur ce tamis est pesé séparément. Le poids trouvé, multiplié par 20, donne, pour 100 gr., la proportion des pierres;

3° La terre est passée ensuite sur un deuxième tamis à mailles espacées de 5 millimètres. La partie trop grosse, restée sur le tamis, est pesée à part. Le poids, multiplié par 20 donne la proportion, pour 100, des cailloux et pierrailles;

4° On tamise alors à travers un tamis dont les mailles présentent un écartement de 1 millimètre. Ce qui reste sur le tamis est pesé et le poids, multiplié par 20, donne la proportion de gravier pour 100;

5° Ce qui passe au travers de ce dernier tamis est compté comme terre proprement dite.

Nous rapporterons tous les dosages à cette matière tamisée que nous considérerons comme terre normale.

II. Dosage de l'humidité.

1° On pèse exactement 100 gr. de la substance qui a passé au travers du tamis dont les mailles avaient un écartement de 1 m/m (voir Dosage précédent);

2° On porte la matière à l'étuve : on la maintient à la température de 120°—125° jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids;

3° On pèse alors à nouveau. La différence avec 100 gr., poids primitif, donne de suite le poids de l'eau pour 100 de substance essayée.

III. Dosage de la matière organique totale.

1° La substance desséchée, provenant du dosage précédent, est transvasée sans perte dans une capsule de platine tarée bien exactement. On note le poids total, avant l'opération, et l'on porte au moufle;

2° On calcine alors au rouge sombre, afin de brûler toute la matière organique sans décomposer les carbonates (1);

3° On laisse refroidir et l'on pèse. La différence qui existe entre les deux pesées qu'on a faites, avant et après calcination, donne immédiatement, pour 100 gr. de terre tamisée, le taux de matières organiques totales.

IV. Dosage des matières minérales (total des).

1° On retranche du chiffre 100 la somme totale des chiffres trouvés précédemment comme humidité et comme matières organiques;

2° La différence représente, pour 100 gr. la totalité des matières minérales).

---

(1) Le rouge sombre est la température nécessaire pour que le moufle soit d'une couleur rouge à peine visible en plein jour, mais très visible dans l'obscurité.

V. Dosage de la silice et du sable.

1° On pèse 5 gr. de terre tamisée (que nous admettons comme terre normale);

2° On calcine cette prise d'essai dans une capsule de platine, après toutefois l'avoir humectée fortement avec de l'acide chlorhydrique pur;

3° On reprend, après calcination et refroidissement, par de l'eau additionnée d'un tiers environ d'acide chlorhydrique;

4° On fait chauffer suffisamment pour dissoudre tout ce qui est soluble et l'on filtre;

5° On lave avec de l'eau distillée, on recueille les liquides pour opérer les dosages suivants, et l'on fait égoutter;

6° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée bien exactement, puis on pèse, après refroidissement;

7° Le poids de la matière, après déduction du poids de la capsule, indique le poids de silice et sable contenu dans 5 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VI. Dosage du fer et de l'alumine.

1° Le liquide filtré, obtenu dans l'opération précédente, est neutralisé par de l'ammoniaque en excès;

2° Le fer se précipite à l'état d'oxyde mélangé à l'alumine;

3° On filtre. Le liquide filtré est mis de côté pour y doser la chaux. La matière filtrée est lavée à l'eau bouillante. Les eaux de lavage sont mises de côté, et finalement ajoutées au liquide principal;

4° Le précipité gélatineux ainsi lavé est calciné, puis repris sur un petit filtre et lavé à nouveau à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne précipite plus par une solution étendue d'azotate d'argent;

5° On laisse alors égoutter le filtre, puis on calcine fortement dans une capsule de platine tarée;

6° On laisse refroidir et l'on pèse de nouveau. Déduction faite du poids de la capsule, on connaît le poids total d'oxyde de fer et d'alumine contenu dans 5 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VII. Dosage de la chaux.

1° Le liquide filtré, après séparation de l'alumine et du fer, est additionné d'un excès d'oxalate d'ammoniaque et porté à l'ébullition ;

2° Le précipité formé est alors filtré et lavé à l'eau bouillante ;

3° On l'égoutte et on le calcine dans une capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre, pour ne pas décomposer le carbonate qui se forme ;

4° On pèse après refroidissement. On déduit le poids de la capsule, et l'on multiplie le poids du précipité par 0,56;

5° Le produit indique la chaux existant dans les 4 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VIII. Dosage de la magnésie.

1° On pèse 10 gr. de la terre tamisée. On l'humecte d'acide chlorhydrique et l'on calcine fortement dans une capsule de platine ;

2° Après refroidissement, on reprend par de l'acide chlorhydrique étendu d'un tiers d'eau en volume, et l'on filtre;

3° On lave à l'eau bouillante. On ajoute à la liqueur 30 ou 40 c. c. de solution concentrée de phosphate de soude;

4° On verse alors de l'ammoniaque en excès pour alcaliniser, puis de l'acide citrique pour redissoudre le précipité formé et enfin de l'ammoniaque.

On réitère l'opération de façon à obtenir un liquide *clair*, *froid* et *alcalin;*

5° On agite alors fortement. La magnésie se précipite peu à peu. On laisse reposer, en agitant de temps à autre, pendant 8 à 10 heures ;

6° On filtre. On lave avec de l'eau ammoniacale au dixième, froide ;

7° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée. On ajoute aux cendres charbonneuses froides un peu d'acide

nitrique pur et fumant, et l'on calcine de nouveau avec précaution ;

8° On laisse refroidir et l'on pèse.

Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids du précipité par 0,36. Le produit représente la magnésie pour 10 gr. (prise d'essai).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

IX. Dosage de l'acide sulfurique.

1° On pèse 10 gr. de terre tamisée. On l'humecte d'acide chlorhydrique et l'on calcine fortement dans une capsule de platine ;

2° Après refroidissement, on reprend par de l'acide chlorhydrique étendu d'un tiers d'eau en volume et l'on filtre;

3° On lave à l'eau bouillante. On porte à l'ébullition et l'on ajoute un excès de solution de chlorure de baryum ;

4° On filtre. On lave le précipité à l'eau bouillante et l'on égoutte;

5° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée et l'on pèse après refroidissement.

Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le sulfate de baryte trouvé par 0,3433. Le produit représente l'acide sulfurique contenu dans les 10 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

X. Dosage de l'acide phosphorique.

1° On pèse 10 gr. de terre tamisée. On calcine fortement dans une capsule de platine après avoir humecté d'acide chlorhydrique ;

2° On reprend après refroidissement par l'acide chlorhydrique étendu d'un tiers en volume d'eau distillée. On fait chauffer pour faire entrer en dissolution tout ce qui est soluble et l'on filtre ;

3° On lave à l'eau bouillante. On ajoute alors au liquide filtré 30 à 40 c. c. de chlorure de magnésium, et l'on verse de l'ammoniaque pour alcaliniser fortement ;

4° On redissout le précipité formé en ajoutant de l'acide citrique en solution, puis, enfin, de l'ammoniaque, afin d'obtenir, en définitive, une liqueur *froide*, *alcaline* et *limpide*;

5° On agite alors fortement en frottant les parois du verre, et on laisse en repos pendant 8 à 10 heures;

6° On filtre et on lave à l'eau ammoniacale au dixième;

7° On calcine le filtre dans une capsule de platine tarée et l'on ajoute aux cendres charbonneuses refroidies un peu d'acide nitrique pur et fumant; puis on les calcine à nouveau, afin de les obtenir parfaitement blanches.

On pèse la capsule refroidie et l'on déduit la tare. La différence est multipliée par 0,64. Le produit donne l'acide phosphorique pour 10 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

XI. Dosage de l'acide carbonique.

1° On pèse 3 gr. de terre tamisée. On les introduit dans le petit appareil de Frésénius, dont nous avons donné la description précédemment (voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage II n° 5, nota);

2° On se sert, dans cette détermination, d'acide azotique pur;

3° L'acide carbonique trouvé pour 3 gr. est ramené à 100 en multipliant par 100 et divisant par 3.

XII. Dosage du chlore.

1° On ajoute de l'eau au résidu resté dans le petit ballon de l'appareil de Frésénius (dosage précédent);

2° On ajoute alors un excès de carbonate de chaux pur, pulvérisé, jusqu'à ce qu'une dernière addition ne produise plus d'effervescence;

3° On transvase le tout dans un ballon de 150 c. c. et l'on forme à froid ce volume, à l'aide d'eau distillée;

4° On filtre et l'on recueille 100 c. c. équivalents à 2 gr. de matière;

5° On y ajoute, dans un vase à titrer, un peu de solution de chromate jaune de potasse, et l'on verse de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent jusqu'à production de la coloration rouge permanente;

6° Le volume de liqueur titrée employé à cet usage est multiplié par 0,00355. Le produit représente le chlore contenu dans 2 gr. de terre.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

XIII. Dosage de la matière dialysable.

1° On pèse 300 gr. de terre tamisée. On les place sur un dialyseur formé d'un tambour de verre fermé par une membrane de papier parchemin;

2° Le dialyseur est placé sur une cuvette de verre contenant 300 ou 320 c. c. d'eau distillée;

3° On laisse la matière dans cet état, à l'abri des poussières, etc., pendant 5 jours;

4° Après ce temps on recueille le liquide et on le met à part, soigneusement étiqueté. On le remplace par de l'eau distillée, même volume, et on laisse encore 5 jours;

5° On renouvelle une troisième fois l'opération. Au bout de ce temps, les liquides sont rassemblés;

6° On les réduit à environ 250 c. c. par évaporation dans une grande capsule de porcelaine, puis le résidu est transvasé dans une grande capsule de platine exactement tarée, et évaporé à sec au bain-marie;

7° On dessèche complètement à l'étuve jusqu'à cessation de perte de poids et l'on pèse une dernière fois.

Déduction faite du poids de la capsule, on connaît la *matière dialysable totale* pour 300 gr. de terre;

8° On porte au moufle au rouge sombre. La calcination terminée, on pèse à nouveau. La différence de poids, avant et après, indique la *matière organique dialysée* pour 300 gr. de matière;

9° Soustrayant de la matière dialysable totale le poids

trouvé de matière organique dialysée, on a, par différence le poids des *matières minérales dialysables* pour 300 gr. de terre.

On ramène respectivement à 100 les trois chiffres trouvés, en divisant chacun d'eux par 3.

XIV. Dosage de l'acide humique.

1° On attaque 500 gr. de terre en suspension dans l'eau (2 litres) par l'acide chlorhydrique, à plusieurs reprises ;

2° La matière, jetée sur une toile recouverte d'un papier à filtrer, est lavée à l'eau pour enlever toute trace d'acide;

3° On introduit alors la terre dans un grand flacon de 30 litres de contenance, avec une lessive faible de potasse ou de soude (5 à 6 litres) ;

4° Après une digestion de quelques heures (24 heures), on emplit le flacon d'eau distillée, on agite fortement puis on laisse en repos.

Le sable se précipite. L'argile reste en suspension avec les matières brunes;

5° On décante. On précipite l'argile par une dissolution de chlorure de potassium à 5 gr. par litre. L'argile entraîne des humates, mais en proportion négligeable et la liqueur reste colorée ;

6° On filtre et l'on traite par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur commence à précipiter ;

7° On ajoute alors une dissolution étendue de chlorure de calcium. L'acide humique se précipite à l'état d'humate de chaux ;

8° On recueille sur un double filtre taré. On lave à l'eau distillée ;

9° On laisse égoutter le filtre et on le dessèche à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids ;

10° On note avec soin le poids trouvé. On calcine alors le filtre intérieur dans une capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre, pour ne pas décomposer le carbonate de chaux formé. On pèse après refroidissement ;

11° Déduction faite du poids de la tare de la capsule, le

poids de carbonate de chaux formé est multiplié par 0,56. Le produit, étant retranché du poids trouvé précédemment (même dosage n° 10), fournit l'acide humique pour les 500 gr. de terre.

§ IV. Analyse des végétaux.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Paraffine blanche. — Verre pilé (grosseur d'un pois). Soufre (fleur de). — Charbon de bois pulvérisé. — Amiante.

2. Éther à 62°. — Alcool à 95°.

3. Acide chlorhydrique pur. Acide azotique pur. Acide sulfurique pur. Acide nitrique fumant. Acide acétique cristallisable.

4. Ammoniaque pure. — Soude caustique pure, en plaques.

5. Chaux sodée pulvérisée — dito granulée.

6. Magnésie pure, calcinée. — Sulfate de fer ammoniacal pur, cristallisé.

7. Oxalate de chaux pur. Hyposulfite de soude cristallisé pur. Oxalate d'ammoniaque cristallisé pur. Bicarbonate de potasse pur cristallisé. Chaux vive de marbre. Acide tartrique pur cristallisé. Formiate de soude pur cristallisé. Acide pyrogallique pur.

8. Mélange éthéro-alcoolique (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. II, § VIII, page 84).

9. Solutions concentrées de :

1° acétate de chaux pur;
2° acétate de plomb neutre;
3° sous-acétate de plomb (tribasique);
4° chlorure de magnésium;
5° phosphate de soude;
6° acide citrique pur;
7° chlorure de baryum;
8° oxalate d'ammoniaque;
9° acide borique (solution saturée).

10. Solution à 5/100 de bichlorure de platine.

11. Liqueur titrée de protochlorure d'étain et contre-liqueur de sulfate de cuivre (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).

12. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I,§ II, page 22).

13. Liqueur de Fehling titrée.

Préparation : 1° On dissout 36 gr. 46 de sulfate de cuivre pur cristallisé à 5 équivalents d'eau dans un peu d'eau distillée bouillante;

2° On introduit cette dissolution dans un ballon d'un litre jaugé. On lave le verre, et l'on réunit l'eau de lavage au liquide principal;

3° On y ajoute une dissolution faite avec 200 gr. de tartrate double de potasse et de soude dans la plus petite quantité d'eau bouillante possible. Enfin on parfait le volume d'un litre, à froid, à l'aide d'une dissolution de soude caustique à 25° Baumé.

On agite pour rendre bien homogène, et l'on conserve dans un flacon noir, et à l'abri de la lumière.

5 c. c. de ce liquide correspondent à = 0gr025 sucre cristallisable.
0gr0263 glucose.
0gr02365 dextrine, amidon ou fécule.
0gr03435 lactose.

14. Réactif de Sweitzer.

Préparation : 1° On place dans un grand bocal de la tournure de cuivre rouge, que l'on arrose d'ammoniaque pure;

2° Après quelques jours de contact à l'air libre, l'ammoniure se forme et l'ammoniaque prend une belle couleur bleue intense;

3° On sature de la sorte de l'ammoniaque, en quantité suffisante, puis on filtre, pour l'usage, sur un filtre d'amiante, en accélerant la filtration à l'aide d'une trompe d'aspiration.

15. Acide sulfurique titré normal et contre-liqueur de

soude titrée normale (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, page 38).

16. Protoxyde de cuivre hydraté.

Préparation : 1° Dissoudre 100 gr. de sulfate de cuivre dans 5 litres d'eau additionnés de 2 c. c. et demi de glycérine;

2° Ajouter une dissolution de soude étendue jusqu'à réaction alcaline du mélange;

3° On filtre. Lorsque la liqueur est écoulée on perce le filtre et l'on reçoit l'oxyde dans une capsule contenant un peu d'eau additionnée de 5 gr. de glycérine par litre;

4° On agite avec une spatule et, par décantations et lavages successifs, on enlève toute trace d'alcali;

5° On filtre encore, et on lave avec de l'eau chargée de 10 o/o de glycérine.

On triture ensuite l'oxyde dans un mortier avec de l'eau à 10 o/o de glycérine de façon à en faire une bouillie capable d'être aspirée avec une pipette, et l'on met en flacon pour l'usage. La glycérine ne gêne nullement dans la suite et assure la conservation du protoxyde.

Nota. Le réactif ainsi obtenu doit être tout à fait neutre. Cette condition est essentielle.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres totales.
III. Matières organiques totales.
IV. Azote ammoniacal.
V. Azote nitrique.
VI. Azote organique { *a*) des matières protéiques. *b*) des corps amidés.—Asparagine.
VII. Matières grasses.
VIII. Cellulose.
IX. Matières pectiques (Pectine, pectose, acide pectique).
X. Amidon.
XI. Sucre.

XII. Acide oxalique.
XIII. Acides malique et citrique.
XIV. Acide acétique.
XV. Insoluble (silice, etc.)
XVI. Acide phosphorique.
XVII. Magnésie.
XVIII. Acide sulfurique.
XIX. Chaux.
XX. Fer (oxyde de).
XXI. Acide carbonique.
XXII. Chlore.
XXIII. Potasse.
XXIV. Soude.
XXV. Calcul de l'acide phosphorique rapporté à 100 de *matière organique principale*.
XXVI. Calcul de l'acide sulfurique anhydre nécessaire à saturer les bases alcalines de la cendre.
XXVII. Calcul des relations alimentaires.

NOTA. Dans toute analyse de végétaux, il faut noter avec soin, si on le peut :

1° La provenance (pays, région, etc.);
2° La nature géologique du terrain de culture;
3° L'engrais ajouté;
4° La rotation;
5° L'époque des semis et l'époque d'arrachage.

MARCHE DE L'ANALYSE.

Préparation des échantillons.

Les échantillons, à leur arrivée au laboratoire, doivent être *immédiatement* débarrassés de la terre, *sans lavage cependant*. On sépare les feuilles, les racines et les tiges, que l'on pèse séparément. Enfin, on divise la matière par un moyen mécanique quelconque (on l'incise avec des instruments tranchants, couteaux, ciseaux, etc.) et on la réduit à l'état de division le plus grand possible. On peut analyser séparément les feuilles, tiges et racines; on peut également, selon les cas, mélanger le tout intimement, et ne faire qu'une seule analyse.

Dans tous les cas, après avoir divisé la matière, on pèse de suite, afin d'éviter toute dessication ultérieure, les prises d'essai nécessaires aux dosages de l'eau, et celles que l'on doit utiliser aux divers autres dosages organiques. Enfin, on met en réserve dans un bocal une partie de la matière exactement pesée, afin d'y avoir recours, en cas de besoin. Si, dans l'intervalle, la substance perd de l'eau, on s'en rendra compte, lors de son utilisation ultérieure et l'on sera par là même dans la possibilité de ramener les dosages à la matière normale.

Cependant, autant que possible, nous conseillons de n'avoir recours à ce moyen extrême qu'au cas de nécessité absolue, car la matière conservée peut se modifier, surtout à l'égard des substances pectiques, sucrées, etc., etc. L'acide acétique lui-même peut augmenter ou se volatiliser en partie, etc.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 25 gr. de substance. On les maintient à l'étuve à 100°—110° pendant le temps suffisant pour que le poids ne change plus. Après quoi, on pèse une dernière fois. La perte de poids représente la totalité de l'eau et des matières volatiles à 100°—110°, s'il y en a.

2° On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

II. Dosage des cendres totales.

1° La matière sèche provenant du dosage précédent est calcinée au moufle dans une capsule de platine tarée bien exactement ;

2° On chauffe suffisamment pour *carboniser* seulement la matière, puis on traite le charbon formé par l'eau bouillante, et l'on filtre ;

3° On lave à l'eau bouillante. On évapore *presque* à siccité le liquide obtenu : on replace le filtre contenant le charbon dans la capsule tarée et l'on calcine fortement ;

4° La cendre blanche obtenue est alors additionnée du résidu de l'évaporation qui contient les sels solubles. On calcine alors le tout ensemble, et l'on pèse après refroidissement;

5° On déduit la tare de la capsule du poids total. La différence représente les cendres de 20 gr. de matière normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

Nota. Pour opérer les divers dosages des substances minérales, on préparera de la même façon une certaine quantité de cendres, puis on mélangera au mortier, pour rendre bien homogène, la totalité de ces substances. Enfin on les introduira dans un flacon bien sec pour s'en servir au besoin.

20 à 25 gr. de cendres suffisent très amplement.

III. Dosage des matières organiques totales.

1° On additionne les chiffres trouvés pour l'eau et les cendres totales. La différence avec 100 indique, pour 100 gr., la quantité de matières organiques totales.

IV. Dosage de l'ammoniaque.

Nous avons indiqué la marche à suivre pour doser l'ammoniaque dans les engrais (voir Partie 2de, Chap. I, § II, Dosage VI, nos 1 et suivants).

On suivra les mêmes règles pour doser l'ammoniaque dans les végétaux.

On opèrera sur 20 gr. de matière, et l'on emploiera de l'acide sulfurique $\frac{N}{10}$ au lieu d'acide normal. De même, pour doser l'acide sulfurique non utilisé, on emploiera de la liqueur alcaline (soude titrée $\frac{N}{10}$). Le reste de l'essai est absolument soumis aux règles précédemment décrites, à l'endroit indiqué.

V. Dosage de l'azote nitrique.

Le dosage de l'azote nitrique décrit à l'article « Analyse d'Engrais » est applicable dans le cas présent (Au § précédent).

Seulement, au lieu d'opérer sur une dissolution faite au bain-marie, on s'y prend de la manière suivante :

1° On prend 25 gr. de matière desséchée à 100°—110°. On connaît déjà, par le dosage d'eau fait précédemment, à

combien de matière normale ces 25 gr. de matière sèche correspondent;

2° On fait digérer sur un bain de sable avec de l'eau, pendant quelques heures, et l'on exprime à travers un nouet;

3° On forme 250 c. c. avec le liquide obtenu et l'eau de lavage, et l'on agite pour rendre homogène.

C'est ce liquide qui, une fois filtré, sert à doser l'azote nitrique en prenant toutes les précautions indiquées plus haut.

On ramène à 100 gr. de substance normale.

VI. Dosage de l'azote organique.

1° On pèse 3 ou 4 gr. de substance séchée à 100°-110°;

2° On dose l'azote total comme dans les engrais, à l'aide de la chaux sodée mélangée d'hyposulfite de soude, de charbon de bois, et de soufre en fleur (Voir 2e Partie, Chap. I, § II, page 241);

3° On déduit la somme, pour cent, de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique.

La différence correspond à l'azote organique total.

Nota. L'acide organique total comprend l'azote des matières protéiques; l'azote des corps amidés (tyrosine, leucine), de l'asparagine, des peptones, des glucosides, des alcalis végétaux, etc.

Il y a intérêt, dans certains cas, à déterminer au moins l'azote des matières protéiques et l'azote des substances amidées qui se trouvent en quantité notable dans les végétaux.

Nous décrirons ici les deux méthodes d'analyse qui peuvent permettre de se renseigner en pareille circonstance.

A. *Azote des matières protéiques.*

1° On place dans un petit ballon de verre un ou deux grammes de la matière à analyser. On ajoute 100 c. c. d'alcool absolu et 1 c. c. d'acide acétique pur. On porte à l'ébullition au bain-marie;

2° Dès que la matière s'est déposée, on décante sur un filtre, en évitant autant que possible d'y laisser tomber des parcelles de matière en suspension;

3° On lave le filtre à l'alcool tiède pour enlever les traces de matières grasses adhérentes qui pourraient s'y trouver;

4° Le résidu insoluble dans l'alcool est porté à l'ébullition avec 100 c. c. d'eau distillée. Si l'on suppose que la substance soit riche en amides, il faut laisser au bain de sable en digestion pendant quelques heures. On remplace l'eau au fur et à mesure de son évaporation;

5° On ajoute, à l'ébullition, avec une pipette, du protoxyde de cuivre dans la proportion d'environ 0. gr. 3 à 0. gr. 4 pour chaque gramme de matière employée à l'essai. On laisse refroidir;

6° On rassemble le précipité sur le filtre qui a déjà servi : on le lave avec une petite quantité d'eau, puis à l'alcool;

7° On dessèche à l'étuve : puis on mélange le tout (même le filtre desséché) avec de la chaux sodée, etc., etc.

On continue l'opération comme s'il s'agissait du dosage de l'azote organique total.

L'azote trouvé est multiplié par 6,25. Le produit fournit la quantité de matières protéiques contenue dans l'essai.

On ramène à 100 gr. par un calcul approprié.

B. *Dosage de l'azote des corps amidés. — Asparagine.*

1° On pèse 2 gr. de matière sèche. — On y dose l'azote par le procédé décrit plus loin. — On note le volume de gaz obtenu;

2° On pèse encore 2 gr. de matière sèche. On fait bouillir dans un petit ballon avec 20 c. c. d'eau et 10 c. c. d'acide chlorhydrique pur. — On laisse refroidir (on dédouble ainsi l'asparagine en acide aspartique et en ammoniaque qui se combine à l'acide chlorhydrique). L'excès d'acide est neutralisé aussi exactement que possible avec du carbonate de chaux pur en poudre.

Le tout est alors introduit dans le ballon de l'appareil ci-dessous décrit, et l'on procède à un dosage identique au premier.

Nota. Je préfère opérer cette inversion de l'asparagine dans le ballon même de l'appareil, afin d'éviter le transvasement.

On note encore le volume d'azote obtenu.

3° On retranche l'un de l'autre les chiffres qui correspondent aux volumes d'azote obtenus dans les deux opérations (1);

4° On multiplie par 2 cette différence. Le produit donne le volume d'azote à affecter au dosage de l'asparagine;

5° Celui-ci, défalqué du volume d'azote de la 1ere opération, fournit le volume d'azote à affecter au dosage des autres corps amidés, lequel doit encore être divisé par deux (2).

En multipliant par 0,001256 l'azote en volume, on obtient le poids correspondant de l'azote.

Quant à l'asparagine, 1 gr. d'azote correspond à 9 gr. 42 de ce corps.

MÉTHODE OPÉRATOIRE.

1° Dans un flacon de 250 c. c. de capacité, à fond plat, on introduit la matière à analyser (fig. 17). Si elle est sèche, on y ajoute 10 à 15 c. c. d'eau distillée;

2° On ajoute un bon bouchon portant trois trous. Le premier donne passage à un tube à entonnoir et à robinet. Les deux autres donnent accès à deux tubes, courbés à angle droit;

3° On emplit d'eau pure le tube à entonnoir, de façon à ce que la partie inférieure au robinet ne contienne pas d'air;

4° On ajoute un caoutchouc sur l'un des tubes coudés, pour le relier à un producteur d'acide carbonique pur;

(1) Les calculs suivants s'opèrent sur les volumes d'azote ramenés à 0° et à 760 m/m au moyen de la table spécialement affectée à cet usage (Voir à la fin du volume.).

(2) Dans l'analyse, par cette méthode, de l'acide aspartique, de la leucine, de la tyrosine, c'est-à-dire des composés amidés à un atome d'azote par molécule, la moitié du volume gazeux obtenu provient du composé azoté; l'autre de l'acide nitreux. Dans l'analyse de l'asparagine, corps qui contient deux atomes d'azote par molécule, la totalité de l'azote obtenu correspond à l'azote du corps analysé.

5° L'autre tube coudé porte également un caoutchouc qui le relie à un petit tube de dégagement plongeant dans une cuve contenant une très petite quantité d'eau ;

Appareil de Georges Krechel pour le dosage de l'asparagine.
Fig. 17.

6° On prépare dans un petit gazomètre un litre ou deux de gaz oxygène pur, bien exempt d'azote (à l'aide de chlorate de potasse) ;

7° On fait alors passer un courant d'acide carbonique pour balayer tout l'air contenu dans l'appareil.

On s'assure que tout le gaz qui s'échappe à la sortie du tube abducteur est absorbé par un fragment de potasse ;

8° On met dans la cuve une lessive forte de soude caustique : on ralentit le courant de gaz carbonique, le règlant de façon à seulement empêcher l'absorption de se produire ;

9° On verse alors dans l'entonnoir du tube à robinet 20 ou 30 c. c. d'acide azotique fumant ;

10° On coiffe le tube abducteur d'une cloche graduée pleine d'eau, et, sans perdre de temps, on ouvre le robinet du tube à entonnoir ;

11° L'acide réagit sur la substance amidée et dégage

de l'azote. On arrête l'acide carbonique. On ajoute encore 10 ou 15 c. c. d'acide fumant, en ayant soin de ne pas laisser entrer d'air dans l'appareil.

On agite le flacon, pour activer la réaction;

12° Quand le dégagement gazeux est terminé complètement, on fait passer un peu d'acide carbonique, pour balayer;

13° On ajoute de l'eau tiède et bouillie par l'entonnoir à robinet pour remplir l'appareil et chasser tous les gaz dans la cloche;

14° L'appareil étant plein, les gaz dégagés, il s'agit de purifier le produit recueilli.

A cet effet on porte la cloche sur la cuve à eau : on y introduit un peu de potasse en plaque, et, bouchant avec la paume de la main, on agite pour faire absorber l'acide carbonique;

15° Ceci fait, on introduit quelques bulles d'oxygène pur dans la cloche. S'il y a du bioxyde d'azote, l'atmosphère devient colorée en rouge. On absorbe encore avec la potasse, et l'on réitère l'opération jusqu'à ce qu'une dernière addition d'oxygène ne colore plus l'intérieur de la cloche;

16° Il reste à absorber l'oxygène en excès. On y arrive facilement à l'aide d'une boulette d'acide pyrogallique (1), additionnée d'une petite plaque de soude.

On lit le volume gazeux d'azote pur : on le ramène à 0° et 760 m/m, et l'on calcule comme je l'ai indiqué ci-dessus.

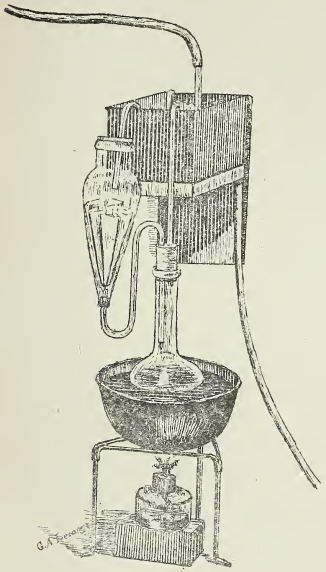
VII. Dosage des matières grasses et résineuses.

1° On opère sur 10 gr. de substance fraîche et divisée en menus fragments;

2° On se sert à cet effet d'un appareil à déplacement continu, dû à Mr Th. Schlœsing, le savant professeur de l'École des tabacs de Paris;

(1) On fait une boulette avec de l'acide pyrogallique que l'on renferme dans une feuille de papier à cigarette. Par suite de l'agitation dans la cloche, le papier se mouille, laisse échapper l'acide et tombe de lui-même au fond de la cuve, quand on fait la lecture du volume gazeux.

Cet appareil, que l'on trouve chez tous les fabricants de verrerie pour laboratoires, se compose d'un petit ballon à fond rond (fig. 18) de 300 c. c. de capacité, portant un bouchon *de liége* bien ajusté, percé de deux trous, lesquels livrent passage à un tube de verre courbé d'une certaine manière, et formant serpentin, et à un autre tube qui termine une allonge de verre, dans laquelle se trouve la matière à épuiser ;



Appareil à épuisement de Th. Schlœsing.

Fig. 18.

3° On garnit le fond de l'allonge avec un petit tampon de coton cardé, peu serré, puis quelques grains de pierre ponce bien lavée et calcinée ensuite.

Ces grains ont la grosseur d'une graine de millet ;

4° Alors, on introduit dans l'allonge un filtre ordinaire dans lequel on renferme la substance à épuiser : on met dans le ballon environ 150 à 200 c. c. d'éther à 62° et l'on monte l'appareil ;

5° On chauffe le ballon au bain-marie. Le serpentin est plongé dans un réfrigérant alimenté par un léger courant d'eau continu.

Le liquide éthéré se volatilise et se condense dans le serpentin, d'où il retombe sur la substance à épuiser : il se charge des principes solubles, et retombe dans le ballon. L'épuisement est continu ;

6° Après quatre heures de marche régulière, on éteint le feu. On verse le contenu du ballon dans une capsule de platine tarée, et l'on remplace celui-ci par de l'alcool à 90°.

On fait fonctionner l'appareil pendant trois ou quatre heures encore et l'on éteint le feu. On laisse le tout refroidir;

7° Enfin on démonte l'appareil, et l'on ajoute le liquide alcoolique au liquide éthéré qu'on laisse à l'air libre, à douce température, et qui s'évapore en grande partie spontanément;

8° On termine la volatilisation du tout au bain-marie, puis on porte à l'étuve à 100°-110° jusqu'à cessation de perte de poids;

9° Le résidu épuisé est conservé pour le dosage suivant;

10° La capsule étant alors pesée, on déduit la tare du poids total.

La différence représente la totalité des matières grasses et résineuses.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

VIII. Dosage de la cellulose.

1° Le résidu de l'opération précédente est introduit avec précaution dans un ballon de verre, et additionné d'une lessive de potasse ou de soude caustique pure à 5 pour 100;

2° Après une ébullition prolongée, on décante. On lave à l'eau par décantion, et l'on fait agir de la même façon une dissolution d'acide chlorhydrique pur (eau 2/3, acide 1/3.) : on décante encore le liquide acide;

3° On lave ensuite par décantation, et l'on renouvelle une fois encore le traitement à la soude, puis celui à l'acide;

4° On filtre la matière sur un tampon d'amiante calcinée, et l'on broie finalement la substance épuisée dans un mortier (en évitant toute perte), avec le réactif de Sweitzer;

5° Les liquides décantés sont réunis. Enfin la matière elle-même est mise en digestion prolongée (4 ou 5 jours) avec 300 c. c. de ce réactif;

6° On filtre finalement toutes ces liqueurs *sur de l'amiante calcinée* et l'on précipite la cellulose par l'acide acétique en excès;

7° On laisse déposer, on décante le liquide qui surnage, puis on ajoute une assez grande quantité d'eau dis-

tillée, et l'on filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids et de même nature l'un dans l'autre);

8° On lave à l'eau bouillante, et l'on dessèche à l'étuve à 100°—110°;

9° On pèse. Le poids de cellulose trouvé est multiplié par 10 afin de ramener le dosage à 100 gr. de matière normale.

IX. Dosage des matières pectiques.

1° On pèse 10 gr. de matière normale divisée mécaniquement en parties les plus fines possibles;

2° On introduit cette prise d'essai dans un ballon de verre de 250 c. c. de capacité environ, avec 150 c. c. d'alcool à 90°;

3° On pèse d'autre part 1 gr. de bicarbonate de potasse cristallisé pur, en poudre fine, que l'on calcine au rouge sombre dans une capsule de platine;

4° On fait dissoudre le carbonate neutre ainsi obtenu dans la plus petite quantité d'eau possible, et l'on ajoute le tout à l'alcool, dans le ballon;

5° On chauffe vers 75° pendant une demi-heure, en ayant soin d'agiter fréquemment. Le ballon est surmonté d'un tube en serpentin pour condenser la vapeur d'alcool.

La pectose et la pectine sont alors intégralement transformées en acide pectique;

6° On filtre. — La matière restée sur le filtre est soumise au traitement suivant :

7° On la broie, sans en perdre, dans un mortier de porcelaine émaillée : puis on la fait passer sur un filtre de papier, placé sur un entonnoir, et on lave à l'alcool à 90° contenant le quart de son volume d'acide chlorhydrique pur et concentré jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne contienne plus de chaux;

8° On lave alors à l'alcool ordinaire, à 90°, jusqu'à élimination complète de l'acide. L'acide pectique est ainsi mis en liberté sans aucune perte;

9° A l'aide d'un jet de pissette on fait tomber toute la

matière dans un ballon d'un litre, qu'on achève de remplir aux 3/4 d'eau distillée, et l'on y verse une dissolution tiède d'oxalate neutre d'ammoniaque contenant au moins 1 gr. de sel pour chaque demi-gramme d'acide pectique à extraire : puis on fait digérer vers 35° pendant 2 heures environ... *On note exactement, avant sa dissolution, le poids d'oxalate pur que l'on emploie à cet effet* ;

10° On filtre, et on lave à l'eau tiède. Le liquide filtré contient tout l'acide pectique. La matière traitée est conservée pour le dosage suivant ;

11° On traite la dissolution par un excès d'acétate de chaux concentré. Il se précipite un volumineux dépôt d'oxalo-pectate de chaux ;

12° On recueille ce précipité sur un double filtre taré : on lave à l'eau tiède distillée, puis une fois ou deux avec de l'alcool à 90° ;

13° On pèse après dessication, et l'on note le poids d'oxalo-pectate obtenu ;

14° On calcine alors le précipité, dans une capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre, pour y doser la chaux ;

15° On pèse après calcination. Le poids trouvé, déduction faite de la tare de la capsule, est multiplié par 0,56. Le produit représente la chaux contenue dans l'oxalo-pectate ;

16° On calcule ensuite l'acide oxalique du précipité, en multipliant par 0,507 le poids de l'oxalate d'ammoniaque cristallisé et pur, employé pour le dosage ;

17° On multiplie alors par 0,25 l'acide oxalique calculé, afin de connaître l'eau de combinaison qui à 100° restera dans le précipité. Car l'oxalate de chaux lavé à l'alcool et desséché a 100°—110° conserve toujours un équivalent d'eau (C^2O^3, CaO+HO) ;

18° La somme des poids de ces 3 corps (chaux, acide oxalique et eau combinée) retranchée du poids total d'oxalo-pectate de chaux (n° 13) donne, par différence, l'acide pectique contenu dans le précipité.

On ramène à 100 gr. de matière normale en multipliant par 10.

X. Dosage de l'amidon.

1° Le résidu de la matière qui a servi au dosage précédent (n° 10 du dosage IX) est introduit, sans perte, dans un petit ballon de verre à fond plat, avec 1 c. c. d'acide sulfurique pur, et 75 à 80 c. c. d'eau distillée;

2° On abandonne au bain-marie bouillant pendant 2 heures 1/2;

3° On laisse refroidir, et l'on fait, avec la totalité de la matière, un volume, *à froid*, de 500 c. c. ou de 200 c. c. si la matière n'est pas riche en principe amylacé. On n'a pas à craindre d'intervertir d'autres principes en sucre, car les substances pectique et sucrées ont été éliminées par les traitements divers que la matière a déjà subis. L'amidon, au contraire, reste en totalité dans la substance;

4° On filtre. On emplit une burette graduée en dixièmes de centimètre cube avec le liquide sucré : on mesure alors exactement, à l'aide d'une pipette à deux traits, 5 c. c. de liqueur de Fehling récemment préparée, que l'on introduit dans un tube d'essai (longueur 20 c/m, diamètre 20 m/m);

5° On fait bouillir le liquide bleu, additionné de son volume d'eau distillée : puis à l'ébullition, on ajoute peu à peu du liquide sucré;

6° On alterne ainsi les additions de liquide, et on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur bleue soit complétement décolorée. Le précipité rouge de cuivre réduit se rassemble : et c'est lorsqu'il est bien rassemblé qu'on regarde le tube, pour voir si la teinte bleue (qui en fin de compte devient verdâtre) est disparue.

Lorsque la teinte passe au jaune, c'est que l'on a ajouté trop de liqueur sucrée;

7° Le liquide étant devenu incolore, on lit la quantité de liquide sucré utilisé; 5 c. c. de liqueur de Fehling correspondants à 0 gr. 025 de sucre cristallisable, le volume de liquide sucré employé contenait par conséquent la même

quantité de principe sucré, compté comme sucre cristallisable.

On établit, à l'aide d'une proportion directe, la quantité de sucre contenue dans la totalité du volume formé (500 ou 200 c. c. selon la richesse, voir n° 1, à la prise d'essai).

On déduit facilement la quantité de principe amylacé, *calculé en sucre cristallisable*, contenue dans 100 gr. de substance normale.

En multipliant le chiffre trouvé par 0,947, on a le poids d'amidon cherché, pour 100 gr. de matière (1).

XI. Dosage du sucre.

1° On pèse 10 gr. ou 20 gr. de matière normale fraîche. On les introduit dans un petit ballon de verre, avec 20 c. c. d'acide acétique cristallisable, et 60 à 70 c. c. d'eau distillée;

2° On laisse digérer au bain-marie bouillant pendant deux heures et demie, puis on laisse refroidir, et l'on transvase toute la matière dans un ballon jaugé, de 100 c. c., (si la substance est pauvre), de 200 c. c. (si elle est riche);

3° On filtre. On remplit une burette avec le liquide sucré, et l'on mesure exactement, à l'aide d'une pipette à deux traits, 5 c. c. de liqueur de Fehling, que l'on introduit dans un tube à essai (longueur 20 c/m, diamètre 20 m/m);

4° On dose le sucre avec toutes les précautions indiquées au dosage précédent (Dosage n° X.);

5° Le volume de liquide sucré employé contient donc 0 gr. 025 de sucre cristallisable.

On ramène à 100 gr. de substance normale par un calcul approprié.

XII. Dosage de l'acide oxalique.

1° On pèse 100 gr. de plante normale, que l'on met a macérer dans 400 c. c. d'eau distillée bouillante, additionnée de 30 c. c. d'acide chlorhydrique. On maintient à 100° environ pendant une heure;

(1) On calcule d'abord en sucre cristallisable pour faciliter les calculs, puis on établit le poids d'amidon correspondant en multipliant le sucre cristallisable par 0,947.

2° On laisse macérer pendant 24 heures. On décante, et l'on filtre ;

3° On traite les débris par une nouvelle quantité d'eau chaude, et l'on filtre encore après avoir exprimé à la presse tout ce que l'on peut enlever ;

4° On porte à l'ébullition, on filtre à nouveau, et l'on ajoute de l'ammoniaque en excès pour précipiter de l'oxalate de chaux impur plus ou moins coloré, et mêlé de substances floconneuses ;

5° On ajoute alors 50 c. c. de solution saturée d'acide borique afin d'empêcher la précipitation des tartrates, citrates etc. etc., ou pour les redissoudre, au besoin ;

6° On acidule alors fortement par l'acide acétique qui redissout les carbonates et autres sels, et l'on ajoute de l'acétate de chaux ;

7° On chauffe pendant une heure, *sans faire bouillir*, afin de permettre au précipité de se rassembler (la température sera cependant proche de l'ébullition) ;

8° On filtre, et on lave. On réserve les liquides filtrés pour les dosages suivants : puis on transporte le filtre sur un petit ballon et l'on redissout le précipité à l'aide d'acide chlorhydrique ;

9° On reprécipite par l'ammoniaque, puis on ajoute de l'acide acétique et l'on chauffe au bain-marie pour rassembler le précipité ;

10° On filtre, et on lave l'oxalate de chaux à l'eau bouillante ;

11° On calcine au rouge sombre dans une capsule de platine tarée pour obtenir du carbonate de chaux (1).

On pèse après refroidissement ;

12° Déduction faite du poids de la capsule, le poids de carbonate multiplié par 1,28 fournit l'oxalate de chaux correspondant.

---

(1) Nous appelons rouge sombre la température à laquelle se trouve le moufle quand il présente une couleur rouge à peine perceptible en plein jour, mais très apparente la nuit.

Ce nouveau chiffre, multiplié par 0,563, représente l'acide oxalique contenu dans les 100 gr. de plante analysés.

XIII. Dosage de l'acide citrique.

1° Les liqueurs provenant du dosage précédent (dosage XII, n° 8), évaporées si leur volume est trop considérable, sont additionnées lentement, et en remuant sans cesse, d'acétate neutre de plomb en dissolution (4 parties d'eau et une partie d'acétate, en dissolution saturée à froid.).

On doit s'arrêter après l'apparition d'un précipité permanent ;

2° Après quelques minutes de repos, la partie supérieure du liquide s'éclaircit : on en sépare avec une pipette effilée environ 1 c. c. que l'on dépose dans un vase à pied ;

3° On laisse tomber une goutte très étendue d'acétate dans cet essai, puis une goutte d'acide acétique étendu ;

4° Si le précipité ne se dissout pas, on continue les additions d'acétate alternées par des essais successifs, jusqu'à ce que le précipité se forme dans les conditions prescrites, et disparaisse totalement dans une goutte d'acide acétique ;

5° Alors, l'acide citrique est complètement séparé. Après chaque essai, il faut restituer à la liqueur la portion qu'on lui a empruntée pour cet usage, mais au préalable il faut neutraliser l'acidité.

A cet effet, on s'assure par une expérience faite à l'avance de la quantité de gouttes d'ammoniaque étendue nécessaire pour neutraliser la goutte d'acide acétique ajoutée ;

6° Le citrate de plomb est alors filtré sur un double filtre taré. On lave avec le mélange suivant :

Eau pure	100 c. c.
Acétate de plomb . . .	20 c. c.
Acide acétique pur . . .	5 c. c.

Puis, sans laver davantage, on procède à une purification du précipité par l'alcool à 90° récemment bouilli et refroidi ;

7° On sèche à 100°—110° et l'on pèse.

Le poids du précipité, multiplié par 0,436, représente l'acide citrique contenu dans 10 ou 15 gr. de prise d'essai. (Acide à 2 éq. d'eau).

On ramène à 100 gr. de matière normale par un calcul approprié.

XIII(bis). Dosage de l'acide malique.

1° Les liquides de lavage obtenus dans le dosage précédent sont réunis, puis, sans s'inquiéter du léger trouble qui peut en résulter, on évapore l'alcool en totalité;

2° Le résidu de cette opération est traité par l'acétate en excès sensible, puis on verse sur le tout 5 à 6 fois son volume d'alcool à 90° additionné de 1/200e d'acide acétique;

3° Le malate se précipite à l'état de sel neutre.

Si l'on opérait la précipitation sans avoir chassé d'abord l'alcool, on aurait un sel de composition variable, ce qui nuirait à l'exactitude;

4° On laisse 12 heures en repos : on filtre sur un double filtre taré (deux filtres d'égal poids l'un dans l'autre), et l'on dessèche à 100° – 110°);

5° Le poids du précipité pesé, après refroidissement, est multiplié par 0,675. Le produit représente l'acide malique existant dans les 10 ou 15 grammes de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. de substance normale par un calcul approprié.

XIV. Dosage de l'acide acétique.

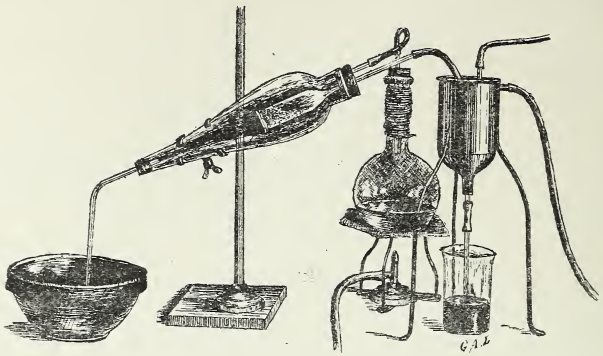
1° On pèse 10 gr. ou 20 gr. de substance normale broyée;

2° On enfarine cet essai dans la poudre fine d'acide tartrique;

3° On l'introduit *de suite* dans un tube de verre, en le maintenant entre deux tampons de coton cardé ou d'amiante. Ce tube doit être fixé dans un manchon de verre. Une de ses extrémités, étirée préalablement, sort du manchon pour se relier à un petit serpentin entouré d'eau froide (fig. 19);

4° Ces dispositions prises, on met le manchon en com-

munication avec un ballon plein d'eau maintenue à l'ébullition. La vapeur circule autour du tube qui contient la sub-



Appareil pour le dosage de l'acide acétique dans les végétaux.

Fig. 19.

stance, y pénètre, balaye l'acide acétique, qui, après s'être condensé dans le serpentin, est reçu dans un vase contenant de l'eau et quelques gouttes de teinture de tournesol ;

5° L'acide, au fur et à mesure de son arrivée, est neutralisé par de la soude $\frac{N}{10}$, de sorte que le dosage est terminé quand les vapeurs acides cessent de paraître ;

6° Le volume de soude $\frac{N}{10}$ employé, multiplié par 0,0051, représente l'acide acétique dégagé.

On ramène à 100 gr. de matière normale en multipliant par 10 ou par 5 selon que la prise d'essai était de 10 gr. ou de 20 gr. (1).

(1) L'acide formique, s'il y en a, est compté comme acide acétique. On peut, à la rigueur, ajouter à la totalité du liquide titré une dissolution d'azotate d'argent neutre et faire bouillir. S'il y a réduction, elle sera due à la présence de l'acide formique. On peut recueillir l'argent réduit, le laver, le redissoudre dans une trace d'acide azotique, titrer à l'aide du chlorure de sodium, et déduire la quantité d'acide formique.

XV. Dosage de la silice.

1° On pèse 4 gr. de cendres. On les calcine en présence d'un excès d'acide chlorhydrique pour insolubiliser la silice : puis on reprend, après refroidissement, par de l'eau étendue d'un quart d'acide chlorhydrique.

On fait chauffer pour dissoudre les parties solubles, et l'on filtre ;

2° La liqueur filtrée est recueillie avec soin dans une éprouvette ou un ballon gradué : on lave la silice à l'eau bouillante, et l'on forme avec le liquide principal et l'eau de lavage un total, à froid, de 200 c. c. ;

3° La silice lavée est desséchée et calcinée dans une capsule de platine tarée. On pèse après complet refroidissement.

Déduction faite du poids de la capsule, on connaît le poids de silice pour 4 gr. de substance minérale (prise d'essai).

On calcule pour 100 gr. de matière normale. Pour cela, il suffit de diviser par 4 le poids trouvé pour 4 gr. On a ainsi pour 1 gr. de cendres le poids de la silice. On multiplie ce poids par le chiffre total de matières minérales trouvé (Dosage II). Le résultat se trouve ainsi ramené à 100 gr. de matière normale.

XVI. Dosage de l'acide phosphorique.

XVII. Dosage de la magnésie.

XVIII. Dosage de l'acide sulfurique.

XIX. Dosage de la chaux.

1° On prélève dans 4 verres à essai autant de fois 25 c. c. de liquide filtré (formant 200 c. c.).

Chaque prise d'essai correspond à un demi gramme de cendres ;

2° On dose ces substances comme il est indiqué plus haut à l'analyse des cendres des végétaux (Voir Partie 1re, Livre 2d, Chap. II, § VII, page 83 et suivantes).

On calcule pour 100 gr. de matière normale.

XX. Dosage du fer.

XXI. Dosage de l'acide carbonique.

1° On prélève encore 50 c. c. de liqueur pour le premier dosage (= 1 gr. de cendres) et 1 gr. de cendres pour le second dosage (acide carbonique).

2° On dose ces substances comme il a été dit plus haut (Loc. citato).

XXII. Dosage du chlore.

1° On opère sur 1/2 gr. de cendres dissoutes dans de l'acide azotique dilué. On étend la dissolution d'eau distillée, et l'on neutralise par le carbonate de chaux pur (Voir loc. cit.).

XXIII. Dosage de la potasse.

XXIV. Dosage de la soude.

Ces dosages s'effectuent comme il a été décrit (Voir loc. citato).

XXV. Calcul de l'acide phosphorique

rapporté à 100 d'une matière organique principale.

Des travaux très intéressants ayant établi que, dans bien des cas, il existait entre l'acide phosphorique contenu dans la cendre des végétaux et une matière organique prépondérante (sucre, dans la betterave, dans la carotte : amidon dans le blé : fécule dans la pomme de terre), un rapport presque constant, nous conseillons, vu l'importance que peut avoir le grand nombre de chiffres obtenus en ce sens, de calculer ce rapport.

Dans ce but, on établit une proportion directe du modèle ci-dessous, dans laquelle A = le poids de la substance organique prépondérante dosé pour 100 gr. de matière normale, B = le poids d'acide phosphorique pour 100 de matière normale. On a alors

$$\frac{A}{B} = \frac{100}{x} \text{ soit } x = \frac{B \times 100}{A}$$

XXVI. Calcul de l'acide sulfurique anhydre nécessaire à la saturation des bases alcalines de la cendre.

Il résulte des travaux de Mr H. Pellet que, dans les cendres des végétaux, les alcalis pouvaient *quelquefois* se substituer les uns aux autres. Mais cette substitution se fait toujours d'après la loi des équivalents chimiques : en sorte que l'acide sulfurique anhydre nécessaire à la saturation serait le même.

On calcule la proportion d'acide nécessaire à saturer séparement la chaux, la potasse, la soude et la magnésie dosées pour 100 gr. de matière normale. La somme des quatre chiffres trouvés égalera le chiffre cherché.

A cet effet, on multipliera

La chaux trouvée	o/o gr. de	substance normale par	0,85
La potasse	dito	dito	1,29
La soude	dito	dito	1,43
La magnésie	dito	dito	2,00

XXVII. Calcul des relations alimentaires.

Les analyses des végétaux ont un double but : celui de guider le cultivateur dans le choix des engrais à employer pour arriver à des rendements supérieurs, soit en poids, soit en qualité, et aussi celui de déterminer le plus exactement possible l'équivalence en poids de matière nutritive pour les animaux. Nous indiquerons donc la manière de calculer ce que l'on appelle *les relations alimentaires*, sans entrer cependant dans de bien grands détails, que ne sauraient comporter le cadre de cet ouvrage.

Nous renverrons, pour plus ample étude de ce sujet si attrayant, au *Traité de l'alimentation rationnelle de l'espèce bovine, de Kühn.*

Les relations alimentaires sont au nombre de deux :

1° La relation nutritive, ou azoto-carbonée. On appelle ainsi le rapport qui existe entre la matière azotée et la matière hydro-carbonée.

La matière hydro-carbonée contient à la fois la matière extractive non-azotée, et la matière grasse.

Pour calculer cette relation, il faut donc diviser la somme des matières grasses et des matières extractives non-azotées par le chiffre qui représente ce que l'on appelle les matières protéiques.

Le chiffre des matières protéiques s'obtient en multipliant par 6,25 l'azote des matières protéiques trouvé o/o de matière normale analysée ;

2° La relation *adipo-protéique* ou adipo-azotée. On appelle ainsi la relation qui existe entre la matière grasse et la matière azotée assimilable (1).

On calcule ce rapport en divisant le poids de matières grasses par le chiffre calculé de matières protéiques.

Ces relations servent à établir la quantité de matière à donner aux animaux pour l'engraissement ou pour le simple entretien.

CHAPITRE DEUXIÈME.

MATIÈRES AMYLACÉES.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DE L'AMIDON OU DE LA FÉCULE. II. ANALYSE DES FARINES.

---

§ I. Analyse de l'amidon ou de la fécule.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de Fehling (Voir Partie 2de, Chap. I, § IV, page 261).

2. Acide sulfurique pur.

---

(1) L'azote des corps amidés (tyrosine, leucine), de l'asparagine, etc., n'est pas considéré comme azote nutritif par les agronomes.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Amidon ou fécule.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de matière broyée et mélangée. On les introduit dans un petit ballon de verre bien sec, en ayant bien soin de n'en pas perdre : on bouche le ballon et l'on pèse le tout (ballon, fécule et bouchon). On note le poids avec soin ;

2° On met alors le ballon en communication avec une trompe à vide (1) et on le plonge dans un bain de paraffine fondue ;

3° On fait fonctionner la trompe qui enlève l'air de l'appareil : puis on maintient la chaleur du bain de paraffine à 120°—140° sans dépasser cette température ;

4° Après une heure de chauffe, on arrête le feu, et l'on enlève le bain de paraffine. On laisse le vide encore pendant une demi-heure : puis on démonte l'appareil. On ferme le ballon avec le bouchon qu'on y avait adapté lors de la pesée initiale ;

5° On l'essuie avec précaution à l'aide de papier buvard, on enlève la paraffine à l'aide d'un peu d'alcool et d'éther, puis on pèse tout le système ;

6° La différence de poids constatée entre les deux pesées, celle qui a précédé l'opération et celle qui l'a terminée, donne la quantité d'eau contenue dans 10 gr. d'amidon (ou fécule).

On ramène à 100 en multipliant par 10.

(1) Le constructeur Koerting, faubourg St-Denis à Paris, fabrique des trompes très énergiques d'une solidité éprouvée, à un prix modéré.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de substance dans une capsule de platine tarée;

2° On porte le tout au moufle, et l'on chauffe graduellement, afin de griller d'abord la matière, et d'éviter les projections;

3° On calcine alors jusqu'à ce que les cendres soient bien blanches : on laisse refroidir et l'on pèse;

4° Déduction faite du poids de la capsule, le poids trouvé représente les cendres de 10 gr. de matière.

On ramène à 100 en multipliant par 10.

III. Dosage de l'amidon.

1° On pèse exactement 10 gr. de matière : on les introduit dans un petit ballon avec 80 c. c. d'eau distillée et 1 c. c. d'acide sulfurique;

2° On met digérer au bain-marie bouillant pendant 2 heures et demie;

3° On laisse refroidir : puis on transvase le tout dans un ballon jaugé d'un litre. On lave plusieurs fois le ballon, et les eaux de lavage sont réunies au liquide principal;

4° On forme, à froid, le volume d'un litre;

5° On mesure d'autre part 5 c c. de liqueur de Fehling dans un tube à essai de 20 centimètres de long, diamètre 20 m/m : et l'on décolore cette liqueur bleue à l'aide de la solution préparée comme nous l'avons dit, en suivant les prescriptions déjà décrites au chapitre précédent en parlant du dosage de l'amidon dans les végétaux (Voir à cet endroit);

6° Le volume de liqueur bleue employé représentant 0 gr. 025 de sucre cristallisable correspondants à 0 gr. 02365 de fécule, le volume de liquide employé à la décoloration en contiendra ce même poids.

Une proportion directe fera connaître ce que 1000 c. c. de liqueur contiennent d'amidon.

On ramènera à 100 de matière normale en multipliant par 10 le nombre trouvé.

§ II. Analyse des farines.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide sulfurique pur.
2. Acide acétique cristallisable.
3. Bicarbonate de soude pur.
4. Alcool à 90°. — Sulfure de carbone.
5. Papier de curcuma récemment préparé (obtenu en badigeonnant du papier glacé avec une teinture alcoolique de racine de curcuma moulue).
6. Liqueur de Fehling (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, page 261).
7. Soude caustique titrée $\frac{N}{1000}$ (préparée en étendant à un litre 10 c. c. de soude caustique normale (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).
8. Liqueur de protochlorure d'étain faible.
Préparation : 1° On fait dissoudre 1 à 2 gr. d'étain pur dans de l'acide chlorhydrique pur, à chaud ;
2° On étend à 1 litre environ la liqueur limpide.
9. Appareil aleurométrique de Boland.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Son (ligneux).
IV. Acidité.
V. Dextrine.
VI. Glucose.
VII. Corps gras.
VIII. Amidon.
IX. Gluten.
X. Degré aleurométrique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de farine dans un petit ballon de verre taré bien exactement, desséché au préalable, et muni d'un bon bouchon de liége ;

2° On met ce ballon en communication avec la trompe (Koerting ou autre) dont nous avons parlé précédemment (Même Chapitre, § I, page 285, note) ;

3° Le ballon est alors plongé dans un bain de paraffine maintenu aussi exactement que possible à 120°—140°. Sous l'action du vide et de cette température, que l'on maintient pendant une bonne heure et demie, *au moins*, l'eau s'évapore en totalité ;

4° On arrête alors le feu : on continue le vide pendant quelque temps, puis lorsque l'on suppose les dernières vapeurs d'eau enlevées, on démonte l'appareil ;

5° On essuie le ballon muni de nouveau de son bouchon de liége (avec lequel la pesée initiale a été faite), puis on pèse encore une fois ;

6° La différence de poids constatée est égale à l'eau contenue dans 10 gr. de farine.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de farine dans une capsule de platine tarée ;

2° On chauffe graduellement, dans un moufle porté au rouge, jusqu'à ce que l'on ait obtenu des cendres blanches ;

3° On pèse après refroidissement. On déduit la tare : le poids de cendres obtenu pour ces 10 gr. est rapporté à 100 gr. de matière normale en multipliant par 10.

III. Dosage du son (ligneux).

1° On pèse 100 gr. de farine. On tamise cette prise

d'essai sur un tamis à mailles très fines, formé de fils de soie ou de crin.

2° Le son reste sur le tamis : on le recueille directement et on le pèse.

On connaît ainsi le poids de *son* ou *ligneux* pour 100.

IV. Dosage de l'acidité.

1° On pèse 20 gr. de farine, que l'on introduit dans un flacon fermé à l'émeri, et à large ouverture ;

2° On y ajoute 60 c. c. d'un mélange de 2/3 d'alcool à 90° centésimaux, et 1/3 d'eau distillée, puis on ferme le flacon;

3° On l'agite de temps à autre, et on laisse ainsi 24 heures en contact ;

4° On prélève alors avec une pipette 10 c. c. de liquide surnageant, on y dépose un fragment de papier de curcuma récemment préparé, puis à l'aide de dissolution $\frac{N}{1000}$ de soude titrée, que l'on verse au moyen d'une burette graduée en dixièmes de c. c., on neutralise la liqueur ;

5° On s'arrête, bien entendu, dès que la teinte brune du papier de curcuma persiste après agitation ;

6° On prend alors 10 c. c. d'alcool pur, le même qui a servi à épuiser la farine, on y met un papier de curcuma, et l'on voit combien il faut de soude titrée $\frac{N}{1000}$ pour saturer l'acidité qui peut exister dans ce réactif;

7° Le nombre de centimètres cubes de soude employé à saturer l'acidité de l'essai est multiplié par 0,0004. Le produit représente, en acide sulfurique anhydre, l'acidité des 10 c. c. d'alcool.

Ce chiffre, multiplié par 30, représente l'acidité (en acide anhydre) pour 100 gr. de matière normale.

V. Dosage de la dextrine.

1° On prélève 30 c. c. du liquide alcoolique préparé en vue du dosage précédent (acidité) dans une capsule de porcelaine ;

2° On évapore au bain-marie la totalité de l'alcool :

puis le résidu aqueux est transvasé dans un petit ballon de verre, avec environ 75 c. c. d'eau, et 1 c. c. d'acide sulfurique;

3° On met digérer au bain-marie bouillant pendant deux heures et demie;

4° On retire alors du feu, et on laisse refroidir : puis on transvase dans un ballon jaugé de 250 c. c. et l'on forme ce volume avec de l'eau distillée froide. On agite pour rendre homogène;

5° D'autre part, on mesure exactement, à l'aide d'une pipette à deux traits, 5 c. c. de liqueur de Fehling récemment préparée qu'on introduit dans un tube d'essai;

6° On emplit alors avec le liquide préparé contenant la dextrine une burette graduée en dixièmes de centimètre cube;

7° On fait bouillir le liquide bleu additionné d'un peu d'eau : puis, à l'ébullition, on ajoute un peu du liquide contenu dans la burette;

8° On alterne ainsi les additions de liquide et le chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur bleue soit bien décolorée. Le précipité rouge se rassemble au fond du tube; et c'est lorsqu'il est bien rassemblé que l'on regarde par *transmission* pour vérifier si la teinte verdâtre a disparu.

Si la teinte passe au jaune, c'est qu'on a trop ajouté de liquide;

9° Ce point obtenu, on lit le volume de liquide contenu dans la burette, employé à l'opération. Ce volume de liquide contenait 0 gr. 02365 de dextrine.

On détermine par une proportion directe la quantité de cette substance que contenaient les 250 c. c. formés, et qui correspondaient à 30 c. c. de liquide alcoolique, soit à 10 gr. de farine.

On multiplie par 10 pour ramener à 100 gr. de matière normale.

VI. Dosage du glucose.

1° On pèse 20 gr. de farine qu'on introduit dans un flacon à large ouverture avec 100 c. c. d'eau exactement mesurés;

2° On laisse en contact pendant 24 heures en agitant de temps à autre;

3° On filtre. On recueille 50 c. c. bien exactement mesurés du liquide (équivalents à 10 gr. de farine normale);

4° On introduit cette prise d'essai dans un petit ballon, avec environ 50 c. c. de liqueur de Fehling, et l'on fait bouillir;

5° Après refroidissement, on étend de 2/3 d'eau distillée, et l'on filtre sur un tout petit filtre. Le précipité rouge d'oxydule de cuivre obtenu est lavé à l'eau bouillante, pour enlever toute trace de cuivre soluble apporté par la liqueur bleue non décomposée;

6° On place alors l'entonnoir sur lequel se trouve le filtre au-dessus d'un petit ballon, et l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique pur. On recueille cette dissolution de l'oxydule, on lave à l'eau bouillante pour ne pas en perdre une parcelle, puis on fait bouillir le liquide verdâtre;

7° A l'aide de protochlorure d'étain étendu, contenu dans une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, on décolore bien nettement le liquide. On note le volume de protochlorure employé à cet effet;

8° On prélève alors 5 c. c. de liqueur de Fehling (équivalents 0 gr. 0263 de glucose), qu'on additionne, dans un petit ballon de verre, d'un excès d'acide chlorhydrique pur. On porte encore à l'ébullition, et l'on décolore avec le protochlorure d'étain, comme précédemment;

9° Le volume nécessaire à cette seconde décoloration étant représenté par A, celui employé pour décolorer la dissolution d'oxydule étant représenté par B, la proportion suivante indiquera le glucose contenu dans 10 gr. de farine.

$$\frac{A}{0{,}0263} = \frac{B}{x} \text{ soit } x = \frac{0{,}0263 \times B}{A}$$

On rapporte le dosage à 100 gr. de farine en multipliant par 10.

VII. Dosage des corps gras.

1° On pèse 20 gr. de farine. On les introduit dans un flacon bouché à l'émeri et à large ouverture, avec 100 c. c. de sulfure carbone;

2° Après 24 heures de contact (on agite entre temps),

on prélève 50 c. c. (équivalents à 10 gr. de farine), et on les évapore à une douce chaleur, dans une capsule tarée (on peut même laisser l'évaporation se faire spontanément);

3° On termine l'évaporation à l'étuve, à 100°—110°, et lorsque l'on ne constate plus de perte de poids de la matière on pèse une dernière fois.

Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids des substances grasses contenues dans 10 gr. de farine.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

VIII. Dosage de l'amidon.

1° On pèse 10 gr. de farine normale. On introduit cette prise d'essai dans un petit ballon de verre, avec 80 c. c. d'eau distillée et 1 c. c. d'acide sulfurique pur;

2° On laisse en digestion pendant deux heures et demie au bain-marie, bouillant : puis, après refroidissement, on transvase dans un ballon jaugé d'un litre, et l'on forme ce volume, à froid, avec de l'eau distillée;

3° Après avoir agité pour rendre bien homogène, on emplit une burette graduée avec ce liquide, et l'on décolore, dans un tube à essai, à l'ébullition, 5 c. c. de liqueur de Fehling (voir pour les détails de l'opération, même chapitre, et même paragraphe, au dosage de la dextrine.);

4° Le volume de liquide employé contient 0 gr. 025 d'amidon, compté en sucre cristallisable pour la commodité du calcul. Par une simple proportion directe, on détermine combien d'amidon (compté en sucre cristallisable) se trouve contenu dans 1000 c. c. du liquide, soit 10 gr. de farine normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

Mais de ce total il faut retrancher le glucose compté en sucre pour 100 gr. de farine, et la dextrine, comptée également en sucre.

A cet effet, on multiplie : le glucose par 0,95.
la dextrine » 1,06.

On additionne les deux produits, et l'on retranche cette

somme du chiffre de l'amidon, compté en sucre, pour 100 gr. de farine.

La différence est alors multipliée par 0,947. Le produit représente l'amidon réel *compté en amidon,* pour 100 gr. de matière normale.

IX. Dosage du gluten.

1° On pèse exactement 25 gr. de farine;

2° On les broie dans un mortier de porcelaine émaillée avec 200 c. c. (divisés en petites portions) d'un liquide formé de 3/4 d'acide acétique pur cristallisable et 1/3 d'eau distillée;

3° On triture pour dissoudre le gluten. On décante les liquides, au fur et à mesure de leur saturation, dans une éprouvette de 250 c. c., puis on fait passer toute la matière dans l'éprouvette. On lave le mortier avec le même mélange acétique, et l'on fait 250 c. c. à froid;

4° On laisse reposer pendant deux heures. On décante alors avec une pipette jaugée, 200 c. c., équivalents à 20 gr. de farine, sans s'inquiéter du trouble laiteux du liquide;

5° On sature par du bicarbonate de soude. Le gluten est alors séparé : il remonte à la surface du liquide;

6° On filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre). On lave avec de l'eau aiguisée d'une pointe d'acide acétique, et on laisse égoutter;

7° On dessèche à 100°—110° et l'on pèse.

Le poids trouvé est multiplié par 5, afin de ramener à 100 gr. de farine normale.

X. Détermination du degré aleurométrique.

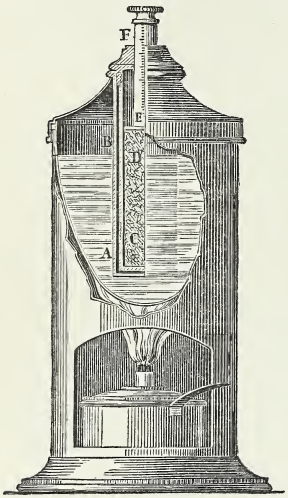
Cette détermination se fait à l'aide de l'*aleuromètre.*

Cet instrument, représenté dans les figures 20 et 21, se compose d'un cylindre de cuivre A B de 15 centimètres de haut, et de 3 centimètres de diamètre, qui est fermé à sa partie inférieure par une petite capsule métallique fixée à l'aide d'un mouvement de baillonnette.

A sa partie supérieure est fixée une virole, traversée par une tige de cuivre F, laquelle est terminée à sa partie inférieure par une plaque de même métal percée d'un petit trou,

pouvant se mouvoir librement dans le cylindre. L'appareil a été gradué expérimentalement de manière que le gluten dilaté d'une farine non panifiable n'atteigne pas la plaque.

Lorsqu'au contraire le gluten est de bonne qualité, il se dilate par la chaleur, atteint la plaque, la soulève d'une quantité que l'on peut apprécier par la hauteur de la tige qui sort de l'appareil. Cette tige est graduée : la première division qui sort est marquée 25; la limite extrême de la course est marquée 50. Une farine sera donc d'autant meilleure que son degré aleurométrique sera plus élevé. Il doit être, en moyenne, de 35 à 45.



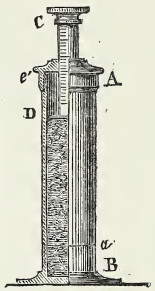


Fig. 20 et 21. — *Aleuromètre de Boland.*

L'opération se conduit de la manière suivante :

1° On graisse avec quelques gouttes d'huile d'olive les diverses parties des cylindres ;

2° On introduit dans la capsule 7 grammes de gluten humide roulé en boule et enrobé avec un peu de poudre d'amidon pour diminuer l'adhérence ;

3° Le cylindre est alors introduit dans le tube, qui est chauffé au préalable au bain de paraffine, à la température de 150°, à l'aide d'une lampe à alcool ;

4° On continue l'action de la chaleur pendant 10 minutes, puis on éteint le feu, et on laisse encore le cylindre en place pendant 10 nouvelles minutes en s'assurant de temps à autre, à l'aide d'une pince, que rien n'empêche le soulèvement du piston : on lit alors la hauteur dont la tige est soulevée ;

5° On ouvre le cylindre, on retire le gluten de la capsule, on le déchire, on l'odore et on le goûte.

Un gluten de bonne qualité doit avoir l'odeur et le goût du pain frais.

Observations et tableaux.

Nous ne parlerons pas des sophistications que l'on fait subir à la farine. Le cadre de cet ouvrage est trop restreint pour embrasser la chimie légale. Nous renvoyons aux ouvrages spéciaux pour ces cas particuliers.

Au reste l'analyse complète des éléments normaux d'une substance falsifiée donne souvent l'éveil et avertit de la fraude : c'est déjà un grand résultat que de savoir de combien une matière analysée diffère de la moyenne normale.

Voici la composition moyenne que présentent les diverses farines :

NATURE DE LA FARINE.	EAU.	SON.	GLUTEN.	AMIDON.	GLUCOSE.	DEXTRINE.
Farine de froment	10	0	10	71	4	3
» de méteil	6	1	9	75	4	3
» de blé dur d'Odessa. . .	12	2	14	56	8	5
» » tendre d'Odessa . .	8	0	12	70	4	4
» des boulangers de Paris .	10	0	10	72	4	2
» des Hospices 1re qualité .	8	0	10	71	4	3
» » 2e » .	12	2	9	67	4	4

Degrés aleurométriques (Boland).

NATURE DE LA FARINE.	DEGRÉS.	NATURE DE LA FARINE.	DEGRÉS.
Farine d'Étampes. . .	29°0	Farine de Lorraine. .	43°5
» de Chartres . .	36°0	» d'Odessa . . .	48°0
» de Brie. . . .	32°0	» d'Egypte. . .	18°0
» de Berg . . .	50°0	» d'Amérique . .	38°0
» de Roussillon .	50°0		

CHAPITRE TROISIÈME.

SUCRES.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DE LA BETTERAVE A SUCRE. II. ANALYSE DES PULPES DE SUCRERIE. III. ANALYSE DES ÉCUMES IV. ANALYSE DES JUS. V. ANALYSE DU NOIR ANIMAL. VI. ANALYSE DES MASSES CUITES ET DES MÉLASSES. VII. ANALYSE DES SUCRES.

---

§ I. Analyse de la betterave à sucre.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution très concentrée de sous acétate de plomb;
2. Acide sulfurique pur;
3. Silice pulvérulente (obtenue par précipitation) desséchée à 150° centigrade.

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Poids moyen.
II. Densité du jus pur.
III. Degré saccharimétrique apparent.
IV. Sucre pour 100 c. c. de jus.
V. Sucre pour 100 gr. de racines.
VI. Cendres (sulfuriques).
VII. Évaluation de la matière sèche.
VIII. Dosage de l'eau et des matières organiques.
IX. Calcul du quotient de pureté.
X. Calcul de la valeur proportionnelle.
XI. Calcul du rendement probable.
XII. Calcul du quotient salin.
XIII. Calcul du quotient organique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

NOTA. L'échantillon doit d'abord être lavé et débarrassé de la terre, sable, etc., puis on coupe le collet des betteraves à la *naissance des feuilles*. Ceci fait, on procède à l'analyse.

I. Détermination du poids moyen.

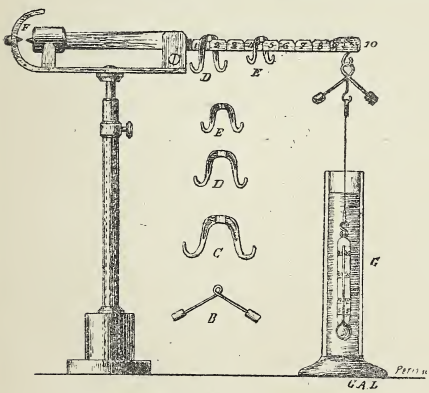
1° On pèse la totalité des racines composant l'échantillon ;

2° Le poids total, divisé par le nombre des racines qui ont été pesées ensemble, donne, comme quotient, le poids moyen.

II. Détermination de la densité du jus pur.

1° Les racines sont alors divisées *dans le sens de leur longueur* à l'aide d'un couperet, puis râpées en pulpe fine. On doit râper la totalité de l'échantillon ou tout au moins le quart de chaque racine divisée dans le sens de la longueur (on a remarqué que les diverses parties de la betterave étaient d'une richesse variable de haut en bas) ;

2° La râpure, bien mélangée dans une capsule, est alors pressée à l'aide d'une petite presse à vis, et le jus pur est recueilli ;



Balance de Mohr-Westphall.
Fig. 22.

3° On emplit alors une éprouvette assez large (capacité environ 500 c. c.) en faisant déborder le jus pour se débarasser de la mouse : puis, *après dix minutes de repos*, on plonge dans la liqueur un aréomètre. Celui-ci, divisé de 1020 à 1080, portera des degrés suffisamment espacés pour faciliter la lecture.

Nota. On vend à Celle, chez le constructeur Westphall, un petit instrument de l'invention de Fr. Mohr, appelé *balance de Mohr*. Il sert, en Allemagne, à déterminer la densité des jus. C'est une petite bascule romaine (fig. 22), portant à son extrémité un petit thermomètre en forme de cylindre, qui plonge dans le jus à expérimenter. Au moyen d'un cavalier métallique qui se meut librement sur la tige divisée de l'appareil, on ramène à une position déterminée par deux pointes de métal la tige déplacée par la poussée du liquide sucré.

La position du cavalier correspond à une densité indiquée par la graduation de l'appareil. Cet instrument, très sensible, permet d'évaluer avec facilité le dixième de degré. Il a de plus cet immense avantage qu'il ne nécessite que quelques c. c. de liquide pour un essai.

Les densités des jus de betterave doivent être ramenées à la température de + 15°. A cet effet, on prendra la température du jus en plongeant un bon thermomètre en même temps que l'aréomètre dans le liquide expérimenté.

La table suivante, empruntée à un mémoire de Mr H. Pellet, mémoire couronné en 1880 par la Société des Agriculteurs de France, permettra de faire les corrections nécessaires.

Table de correction

permettant de ramener à + 15° centigrades la densité des jus de betterave.

A RETRANCHER.		A AJOUTER.		A AJOUTER.	
+ 5°	1,5	+ 16°	0,2	+ 27°	3,1
+ 6°	1,4	+ 17°	0,5	+ 28°	3,4
+ 7°	1,3	+ 18°	0,7	+ 29°	3,7
+ 8°	1,2	+ 19°	1,0	+ 30°	4,0
+ 9°	1,1	+ 20°	1,2	+ 31°	4,3
+ 10°	1,0	+ 21°	1,5	+ 32°	4,6
+ 11°	0,9	+ 22°	1,7	+ 33°	4,9
+ 12°	0,7	+ 23°	2,0	+ 34°	5,2
+ 13°	0,5	+ 24°	2,2	+ 35°	5,5
+ 14°	0,2	+ 25°	2,5	+ 36°	5,9
+ 15°	0,0	+ 26°	2,8	+ 37°	6,3

III. Détermination du degré saccharimétrique apparent.

On appelle degré saccharimétrique apparent la quantité de sucre pur qui serait contenue dans le jus analysé, en supposant la dissolution faite uniquement d'eau pure et de sucre pur.

Ainsi, un jus d'une densité de 1050 aura un degré saccharimétrique apparent de 12,34, parce qu'une solution de sucre pur dans l'eau distillée, dont la densité serait 1050, contiendrait 12 gr. 34 de sucre pour 100 c. c. de dissolution. Balling et Brix ont établi des tables spéciales indiquant les degrés apparents des jus sucrés. Ces tables, que nous reproduisons ici, serviront au besoin pour cette détermination.

Tables de Balling et Brix.

DENSITÉ.	DEGRÉ APPARENT.	DENSITÉ.	DEGRÉ APPARENT.	DENSITÉ.	DEGRÉ APPARENT.
1000	0,000	1026	6,560	1052	12,816
1001	0,258	1027	6,804	1053	13,053
1002	0,515	1028	7,048	1054	13,290
1003	0,771	1029	7,292	1055	13,527
1004	1,027	1030	7,536	1056	13,760
1005	1,282	1031	7,780	1057	14,000
1006	1,537	1032	8,024	1058	14,231
1007	1,791	1033	8,268	1059	14,562
1008	2,045	1034	8,512	1060	14,693
1009	2,299	1035	8,760	1061	14,924
1010	2,552	1036	9,000	1062	15.155
1011	2,805	1037	9,243	1063	15,386
1012	3,058	1038	9,486	1064	15,617
1013	3,310	1039	9,729	1065	15,848
1014	3,562	1040	9,972	1066	16,076
1015	3,814	1041	10,209	1067	16,310
1016	4,065	1042	10.446	1068	16,540
1017	4,316	1043	10,683	1069	16,770
1018	,,567	1044	10,920	1070	17,000
1019	4,818	1045	11,157	1071	17,230
1020	5,068	1046	11,394	1072	17,460
1021	5,818	1047	11,631	1073	17,690
1022	5,567	1048	11,868	1074	17,920
1023	5,816	1049	12,105	1075	18,150
1024	6,065	1050	12,342	1076	18,380
1025	6,314	1051	12,579	1077	18,610

IV. Dosage du sucre o/o c. c. du jus pur.

1° On mesure exactement 100 c. c. de jus pur dans un ballon de verre, portant deux divisions, 100 et 110;

2° On ajoute alors de la solution concentrée de sous-acétate de plomb jusqu'au second trait (110 c. c.);

3° On agite fortement. On laisse reposer pendant quelques minutes, et l'on filtre ;

4° Sans attendre que l'air ait eu le temps de troubler la liqueur qui doit être absolument limpide, on emplit un tube du *polarimètre*, destiné à cet usage, et l'on *polarise*.

Le **polarimètre** (fig. 23), instrument spécial, très employé au dosage des sucres et des matières sucrées, se compose :

1° D'un brûleur TT à faible pression de gaz, au-dessus duquel se trouve ménagée une place spéciale pour une petite cuiller de platine AA' destinée à recevoir quelques parcelles de chlorure de sodium fondu.

La cuiller doit se trouver, non au milieu de la flamme, mais bien sur le côté, le bord relevé vers la partie violette;

2° D'une lunette au milieu de laquelle se trouve ménagée une ouverture L destinée à recevoir un tube de 200 millimètres très exactement mesurés, dans lequel se trouve la dissolution sucrée à analyser;

3° D'une alidade mobile, portant un vernier, et coïncidant avec les divisions d'un cadran C destiné à la lecture des déviations.

Cet instrument est construit d'après le principe suivant :

Lorsqu'un rayon de lumière se réfléchit sous un certain angle, ou se réfracte en passant à travers des cristaux que l'on nomme *biréfringents*, il se polarise. On entend par ce mot qu'il acquiert la propriété de s'éteindre toutes les fois qu'on le fait se réfléchir ou se réfracter dans des conditions telles que, s'il n'était déjà modifié, il passerait et prendrait un plan perpendiculaire à celui qu'il a déjà.

Lorsqu'un rayon polarisé tombe sur un cristal biréfringent, dans des conditions convenables pour qu'il s'éteigne,

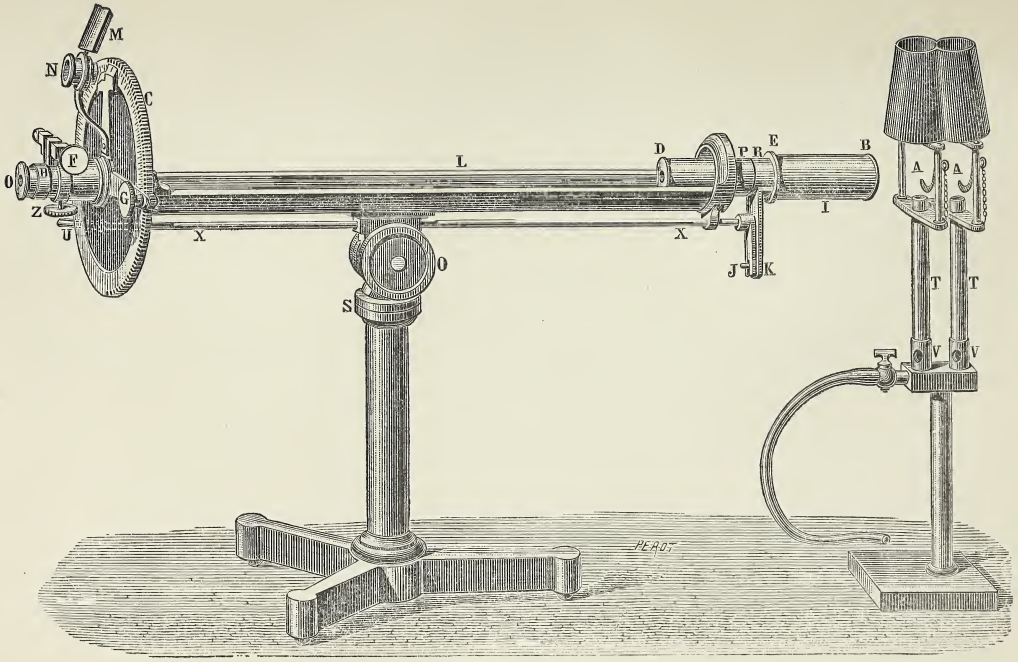


Fig. 23. — *Polarimètre de Laurent.*

on peut le faire reparaître en interposant sur son passage des tubes pleins de certaines dissolutions particulières.

Le rayon peut être de nouveau éteint, si l'on tourne le cristal biréfringent d'un certain nombre de degrés soit à droite soit à gauche.

On dit alors que la substance interposée dévie le plan de polarisation à droite ou à gauche : autrement dit, elle est dextrogyre ou lévogyre.

Les solutions sucrées font dévier le plan de polarisation de la lumière d'une quantité proportionnelle à la quantité de sucre qu'elles contiennent.

Le nombre de degrés lus doit être augmenté d'un dixième, à cause de la dilution qu'on a fait subir au jus sucré, en l'additionnant d'acétate de plomb.

Le nouveau chiffre obtenu est multiplié par 16,20 : car le polarimètre est gradué de façon que 100 divisions correspondent à 16 gr. 20 de sucre dans 100 c. c. (vol. total).

En vue de faciliter les calculs et la rapidité des opérations, nous avons calculé une table au moyen de laquelle on peut immédiatement déterminer, d'après la lecture du degré lu sur le polarimètre, le sucre contenu dans 100 centimètres cubes de jus. — Nous avons à dessein ajouté une colonne spéciale dans laquelle se trouve le chiffre correspondant de sucre pour 100 gr. de racine.

V. Dosage du sucre o/o gr. de racines.

La table suivante, comme nous le verrons, indique de suite le chiffre cherché. On calcule cette donnée en multipliant par 0,95 le chiffre de sucre trouvé pour 100 c. c. de jus.

On compte moyennement la betterave à 95 centièmes de jus (1).

(1) Quelques chimistes emploient de préférence la formule suivante, qui cependant est discutée, mais que néanmoins nous donnerons pour mémoire :

$$\frac{\text{sucre o/o c. c. de jus} \times 0{,}95}{\text{densité}} = \text{sucre o/o gr. de racines.}$$

Table pour l'usage du polarimètre de Laurent.

Degrés lus	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c de jus.	Sucre o/o gr. de racines.	Degrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c de jus.	Sucre o/o gr. de racines.
50,0	55,0	8,91	8,36	54,4	59,8	9,69	9,20
50,1	55,1	8,92	8,47	54,5	59,9	9,71	9,22
50,2	55,2	8,94	8,49	54,6	60,0	9,72	9,23
50,3	55,3	8,95	8,50	54,7	60,1	9,73	9,24
50,4	55,4	8,97	8,52	54,8	60,2	9,75	9,26
50,5	55,5	8,99	8,54	54,9	60,3	9,76	9,27
50,6	55,6	9,00	8,55	55,0	60,4	9,80	9,31
50,7	55,7	9,02	8,56	55,1	60,5	9,81	9,32
50,8	55,8	9,03	8,57	55,2	60,6	9,83	9,33
50,9	55,9	9,05	8.59	55,3	60,7	9,84	9,34
51,0	56,1	9,08	8,62	55,4	60,8	9,86	9,36
51,1	56,2	9,10	8,64	55,5	60,9	9,88	9,38
51,2	56,3	9,12	8,66	55,6	61,0	9,90	9,40
51,3	56,4	9,13	8,67	55,7	61,2	9,92	9,42
51,4	56,5	9,15	8,69	55,8	61,3	9.94	9,44
51,5	56,6	9,16	8,70	55,9	61,4	9,96	9,46
51,6	56,7	9,18	8,72	56,0	61,6	9,97	9.47
51,7	56,8	9,20	8,74	56,1	61,7	9,99	9,49
51,8	56,9	9,21	8,75	56,2	61,8	10,01	9,51
51,9	57,0	9,23	8,76	56,3	61,9	10,03	9,52
52,0	57,2	9,26	8,79	56,4	62,0	10,05	9,54
52,1	57,3	9,28	8,81	56,5	62,1	10,06	9,55
52,2	57,4	9,29	8,82	56,6	62,2	10,08	9,57
52,3	57,5	9,31	8,84	56,7	62,3	10,10	9,59
52,4	57,6	9,33	8,86	56,8	62,4	10,12	9,61
52,5	57,7	9,34	8,87	56,9	62,5	10,13	9,62
52,6	57,8	9,35	8,88	57,0	62,7	10,15	9,64
52,7	57,9	9,36	8,89	57,1	62,8	10,17	9,66
52,8	58,0	9,39	8,92	57,2	62,9	10,19	9,67
52,9	58,1	9,41	8,93	57,3	63,0	10,21	9,69
53,0	58,3	9,44	8,96	57,4	63.1	10,22	9,70
53,1	58,4	9,46	8,98	57,5	63,2	10,24	9,72
53,2	58,5	9,47	8,99	57,6	63,3	10,26	9,74
53,3	58,6	9,49	9,01	57,7	63,4	10,27	9,76
53,4	58,7	9,50	9,02	57,8	63,5	10,29	9,77
53,5	58,8	9,52	9,04	57,9	63,6	10,31	9,78
53,6	58,9	9,54	9,06	58,0	63,8	10,33	9,81
53,7	59,0	9,56	9,08	58,1	63,9	10,35	9,83
53,8	59,1	9,58	9,10	58,2	64,0	10,36	9,84
53,9	59,2	9,60	9,12	58,3	64,1	10,38	9,86
54,0	59,4	9,63	9,14	58,4	64,2	10,40	9,88
54,1	59,5	9,64	9,15	58,5	64,3	10,41	9,89
54,2	59,6	9,66	9,17	58,6	64,4	10,43	9,91
54,3	59,7	9,68	9,19	58,7	64,5	10,45	9,92

Dégrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus.	Sucre o/o gr. de racines.	Degrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus.	Sucre o/o gr. de racines.
58,8	64,6	10,47	9,94	63,5	69,8	11,31	10,74
58,9	64,7	10,49	9,96	63,6	69,9	11.34	10,77
59,0	64.9	10,51	9,99	63,7	70,0	11,35	10,78
59,1	65,0	10,54	10,01	63,8	70,1	11,36	10,79
59,2	65,1	10,56	10,03	63,9	70,2	11,38	10,81
59,3	65,2	10,57	10,04	64,0	70,4	11,39	10,82
59,4	65,3	10,58	10,05	64,1	70,5	11,41	10,83
59,5	65,4	10,59	10,06	64,2	70,6	11,44	10,86
59,6	65,5	10,61	10,07	64,3	70,7	11,45	10,87
59,7	65,6	10,62	10,08	64.4	70,8	11,47	10,89
59,8	65,7	10,64	10,10	64,5	70,9	11,49	10,91
59,9	65,8	10,65	10,11	64,6	71,0	11,51	10,93
60,0	66,0	10,69	10,15	64,7	71,1	11,53	10,95
60,1	66,1	10,70	10,16	64,8	71,2	11,54	10,96
60.2	66,2	10,72	10,18	64,9	71,3	11,55	10,97
60,3	66,3	10,74	10,20	65,0	71,5	11,56	10,98
60,4	66,4	10,75	10,21	65,1	71,6	11,59	11,01
60,5	66,5	10,77	10,23	65,2	71,7	11,61	11,02
60,6	66,6	10,78	10,24	65,3	71,8	11,62	11,03
60,7	66,7	10,80	10,26	65.4	71,9	11,64	11,05
60,8	66,8	10,82	10,279	65,5	72,0	11,66	11,07
60,9	66,9	10,83	10,28	65,6	72,1	11,68	11,09
61,0	67,0	10.85	10,30	65,7	72,2	11,70	11,11
61,1	67,2	10,88	10,33	65,8	72,3	11,72	11,13
61,2	67,3	10.90	10,35	65,9	72,4	11,74	11,15
61,3	67,4	10,91	10,36	66,0	72,6	11,76	11,17
61,4	67,5	10,93	10,38	66,1	72,7	11.77	11,18
61,5	67,6	10,95	10,40	66,2	72,8	11,79	11,20
61,6	67,7	10,96	10.41	66,3	72,9	11,81	11,22
61,7	67,8	10,98	10.43	66,4	73,0	11,83	11,23
61,8	67,9	11,00	10,45	66,5	73.1	11,85	11,25
61,9	68,0	11,01	10,47	66,6	73,2	11,86	11,26
62,0	68,2	11,04	10,48	66,7	73,3	11,88	11,28
62,1	68,3	11,06	10,50	66,8	73,4	11,90	11,30
62,2	68.4	11,08	10,52	66,9	73,5	11,92	11,32
62,3	68,5	11,09	10,53	67,0	73,7	11,93	11,33
62,4	68,6	11,11	10.55	67,1	73,8	11,95	11,35
62,5	68,7	11,12	10,56	67,2	73,9	11,97	11,37
62,6	68,8	11,14	10,58	67,3	74,0	11,99	11,39
62.7	68,9	11,16	10,60	67,4	74,1	12,01	11,40
62,8	69,0	11,18	10,62	67,5	74,2	12,02	11,41
62,9	69,1	11,20	10,64	67,6	74,3	12,03	11,42
63,0	69,3	11,23	10,65	67,7	74,4	12,06	11,45
63,1	69,4	11,24	10,66	67,8	74,5	12,08	11,47
63,2	69,5	11,26	10,67	67,9	74,6	12,10	11,49
63,3	69,6	11,28	10,69	68,0	74,8	12,11	11,50
63,4	69,7	11,29	10,72				

Degrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus.	Sucre o/o gr. de racines.	Degrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus.	Sucre o/o gr. de racines.
68,1	74,9	12,13	11,52	72,7	79,9	12,94	12,29
68,2	75,0	12,15	11,54	72,8	80,0	12,96	12,31
68,3	75,1	12,17	11,56	72,9	80,1	12,99	12,34
68,4	75,2	12,18	11,57	73,0	80,3	13,01	12,35
68,5	75,3	12,20	11,59	73,1	80,4	13,03	12,37
68,6	75,4	12,22	11,60	73,2	80,5	13,04	12,38
68,7	75,5	12,23	11,61	73,3	80,6	13,05	12,39
68,8	75,6	12,25	11,63	73,4	80,7	13,07	12,41
68,9	75,7	12,27	11,65	73,5	80,8	13,08	12,42
69,0	75,9	12,29	11,67	73,6	80,9	13,10	12,44
69,1	76,0	12,31	11,69	73,7	81,0	13,12	12,46
69,2	76,1	12,32	11,70	73,8	81,1	13,13	12,47
69,3	76,2	12,34	11,72	73,9	81,2	13,16	12,50
69,4	76,3	12,36	11,74	74,0	81,4	13,18	12,52
69,5	76,4	12,37	11,75	74,1	81,5	13,20	12,54
69,6	76,5	12,39	11,77	74,2	81,6	13,21	12,55
69,7	76,6	12,40	11,78	74,3	81,7	13,22	12,56
69,8	76,7	12,42	11,79	74,4	81,8	13,23	12,57
69,9	76,8	12,44	11,81	74,5	81,9	13,26	12,59
70,0	77,0	12,47	11,84	74,6	82,0	13,28	12,61
70,1	77,1	12,49	11,86	74,7	82,1	13,30	12,63
70,2	77,2	12,50	11,87	74,8	82,2	13,31	12,64
70,3	77,3	12,52	11,89	74,9	82,3	13,33	12,66
70,4	77,4	12,53	11,90	75,0	82,5	13,36	12,69
70,5	77,5	12,55	11,92	75,1	82,6	13,38	12,71
70,6	77,6	12,57	11,94	75,2	82,7	13,39	12,72
70,7	77,7	12,58	11,95	75,3	82,8	13,41	12,74
70,8	77,8	12,61	11,98	75,4	82,9	13,43	12,75
70,9	77,9	12,63	11,99	75,5	83,0	13,45	12,77
71,0	78,1	12,66	12,02	75,6	83,1	13,47	12,79
71,1	78,2	12,68	12,04	75,7	83,2	13,49	12,81
71,2	78,3	12,69	12,05	75,8	83,3	13,50	12,82
71,3	78,4	12,70	12,06	75,9	83,4	13,51	12,83
71,4	78,5	12,71	12,07	76,0	83,6	13,54	12,86
71,5	78,6	12,72	12,08	76,1	83,7	13,55	12,87
71,6	78,7	12,74	12,10	76,2	83,8	13,57	12,89
71,7	78,8	12,77	12,13	76,3	83,9	13,59	12,91
71,8	78,9	12,78	12,14	76,4	84,0	13,60	12,92
71,9	79,0	12,80	12,16	76,5	84,1	13,62	12,94
72,0	79,2	12,82	12,18	76,6	84,2	13,64	12,95
72,1	79,3	12,84	12,19	76,7	84,3	13,66	12,97
72,2	79,4	12,87	12,22	76,8	84,4	13,68	12,99
72,3	79,5	12,89	12,24	76,9	84,5	13,70	13,01
72,4	79,6	12,91	12,26	77,0	84,7	13,71	13,02
72,5	79,7	12,92	12,27	77,1	84,8	13,73	13,04
72,6	79,8	12,93	12,28	77,2	84,9	13,75	13,06

Degrés lus.	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus.	Sucre o/o gr. de racines.	Degrés lus	Degrés corrigés.	Sucre o/o c. c. de jus,	Sucre o/o gr. de racines.
77,3	85,0	13,77	13,08	81,7	89,8	14,54	13,81
77,4	85,1	13,78	13,09	81,8	89,9	14,56	13,83
77,5	85,2	13,80	13,11	81,9	90,0	14,58	13,85
77,6	85,3	13,82	13,13	82,0	90,2	14,61	13,87
77,7	85,4	13,83	13,14	82,1	90,3	14,62	13,89
77,8	85,5	13,87	13,17	82,2	90,4	14,64	13,90
77,9	85,6	13,89	13,19	82,3	90,5	14,66	13,92
78,0	85,8	13,90	13,20	82,4	90,6	14,67	13,93
78,1	85,9	13,92	13,22	82,5	90,7	14,69	13,95
78,2	86,0	13,94	13,24	82,6	90,8	14,70	13,96
78,3	86,1	13,95	13,25	82,7	90,9	14,72	13,98
78,4	86,2	13,97	13,27	82,8	91,0	14,74	14,00
78,5	86,3	13,98	13,28	82,9	91,1	14,75	14,01
78,6	86,4	13,99	13,29	83,0	91,3	14,79	14,05
78,7	86,5	14,01	13,30	83,1	91,4	14,80	14,06
78,8	86,6	14,02	13,32	83,2	91,5	14,82	14,07
78,9	86,8	14,06	13,35	83,3	91,6	14,83	14,08
79,0	86,9	14,07	13,36	83,4	91,7	14,85	14,10
79,1	87,0	14,09	13,38	83,5	91,8	14,87	14,12
79,2	87,1	14,11	13,40	83,6	91,9	14,88	14,13
79,3	87,2	14,12	13,41	83,7	92,0	14,90	14,15
79,4	87,3	14,14	13,43	83,8	92,1	14,92	14,17
79,5	87,4	14,15	13,44	83,9	92,2	14,93	14,18
79,6	87,5	14,17	13,46	84,0	92,4	14,96	14,21
79,7	87,6	14,19	13,48	84,1	92,5	14,98	14,23
79,8	87,7	14,20	13,49	84,2	92,6	15,00	14,25
79,9	87,8	14,22	13,50	84,3	92,7	15,01	14,26
80,0	88,0	14,25	13,53	84,4	92,8	15,03	14,27
80,1	88,1	14,27	13,55	84,5	92,9	15,04	14,28
80,2	88,2	14,28	13,56	84,6	93,0	15,06	14,30
80,3	88,3	14,30	13,58	84,7	93,1	15,08	14,32
80,4	88,4	14,32	13,60	84,8	93,2	15,09	14,33
80,5	88,5	14,33	13,61	84,9	93,3	15,11	14,35
80,6	88,6	14,35	13,63	85,0	93,5	15,14	14,38
80,7	88,7	14,36	13,64	85,1	93,6	15,16	14,40
80,8	88,8	14,38	13,66	85,2	93,7	15,17	14,41
80,9	88,9	14,40	13,68	85,3	93,8	15,19	14,43
81,0	89,1	14,43	13,70	85,4	93,9	15,21	14,44
81,1	89,2	14,45	13,72	85,5	94,0	15,22	14,45
81,2	89,3	14,46	13,73	85,6	94,1	15,24	14,47
81,3	89,4	14,48	13,75	85,7	94,2	15,26	14,49
81,4	89,5	14,49	13,76	85,8	94,3	15,27	14,50
81,5	89,6	14,51	13,78	85,9	94,4	15,29	14,52
81,6	89,7	14,53	13,80	86,0	94,6	15,32	14,55

VI. Dosage des cendres (sulfurique).

1° Dans une capsule de platine tarée on introduit 10 c. c. de jus de betterave récent bien exactement mesurés (à l'aide d'une pipette jaugée à 2 traits);

2° On ajoute quelques gouttes (1 ou 2 c. c.) d'acide sulfurique pur et l'on évapore avec précaution au-dessus d'un bec de Bunsen que l'on tient à la main : car le liquide sucré a de grandes tendances à se répandre par dessus le bord de la capsule;

3° Lorsque le charbon poreux est formé, on met la capsule au moufle, qui doit être porté à une température un peu supérieure au rouge sombre;

4° Lorsque les cendres sont devenues tout à fait blanches, on laisse refroidir et l'on pèse;

5° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids des cendres est diminué d'un dixième. Cette réduction correspond à un chiffre moyen déterminé par expérience, et elle a pour cause l'addition d'acide sulfurique.

On ramène à 100 c. c. de jus en multipliant par 10.

VII. Évaluation de la substance sèche.

1° On place, dans une capsule de porcelaine, environ 2 gr. de silice sèche, obtenue par précipitation;

2° On calcine légèrement, afin de chasser toute l'humidité qui peut exister encore, et l'on fait refroidir sous une cloche de verre, près d'un vase contenant de la chaux caustique récemment calcinée;

3° Après refroidissement, on pèse rigoureusement la capsule et son contenu, on mesure exactement, à l'aide d'une pipette jaugée à double trait, 20 c. c. de jus : et on les introduit avec précaution dans la capsule, en ayant soin de ne pas laisser voltiger la silice, dont la légèreté est excessive;

4° On ajoute alors un peu d'alcool pur au mélange : puis avec le secours de cet agent, et à l'aide d'un fil de platine, on mélange la silice avec le liquide. On en forme ainsi une bouillie épaisse, et l'on porte à l'étuve à 100°—110°;

5° Lorsque la majeure partie du liquide est évaporée, on a soin de diviser le gâteau de silice à l'aide du fil de platine, pour aider à la dessication ;

6° On s'assure, par plusieurs pesées successives, à une demi heure environ d'intervalle, que la matière n'a plus perdu de poids ;

7° On note le poids finalement obtenu, puis on retranche de ce total le poids de la capsule et celui de la silice. La différence donne la matière sèche pour les 100 c. c. employés.

On multiplie par 5 : on obtient ainsi le poids de substance sèche contenu dans 100 c. c. de jus.

VIII. Dosage de l'eau et des matières organiques.

1° La densité du jus pur étant divisée par 10 donne le poids de 100 c. c. de jus ;

2° En retranchant de ce poids celui de substance sèche trouvé (dosage VII), la différence donne le poids d'eau, toujours pour 100 c. c. de jus ;

3° On additionne l'eau, les cendres, le sucre : la différence avec le poids trouvé pour 100 c. c. de jus $\left(\frac{\text{Densité}}{10}\right)$ donne le poids de matières organiques pour 100 c. c. de jus.

IX. Calcul du quotient de pureté.

Définition. On appelle quotient ou coefficient de pureté le rapport du sucre à la matière sèche.

Il y a deux sortes de quotients de pureté des jus : le quotient de pureté apparente, et le quotient de pureté réelle.

Le quotient de pureté apparente s'obtient en divisant le sucre trouvé pour 100 c. c. de jus par le degré saccharimétrique apparent (Voir la table, page 299.).

On l'appelle aussi quotient de pureté *par la densité.*

Le quotient de pureté réelle, ou *par l'extrait sec*, s'obtient en divisant le sucre trouvé pour 100 c. c. par le poids de la substance sèche pour le même volume de jus.

Dans l'un et l'autre cas, on multiplie par 100.

X. Calcul de la valeur proportionnelle.

La valeur proportionnelle des jus s'obtient en multipliant le sucre trouvé pour 100 c. c. par le quotient de pureté.

XI. Calcul du rendement probable.

On calcule empiriquement le rendement probable en multipliant la valeur proportionnelle par 0,75. Le produit est divisé par la densité (1).

XII. Calcul du quotient salin.

Le quotient salin représente le rapport du sucre aux cendres. On conçoit donc que plus un jus est pur, plus sera élevé le quotient salin.

On l'obtient en divisant le sucre o/o par les cendres o/o. On multiplie par 100.

XIII. Calcul du quotient organique.

On appelle ainsi le rapport du sucre aux matières organiques autres que lui.

Il s'obtient en divisant le sucre par les matières organiques, et en multipliant par 100.

§ II. Analyse des pulpes.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de Fehling (Voir Partie II, Chap. I, § IV, page 261.);

2. Chaux sodée pulvérisée;

(1) On peut se procurer à Paris, 15, rue des Halles, au bureau du Journal la Chronique Industr., directeur D. A. Casalonga, mes tableaux donnant la pureté apparente et la valeur proportionnelle des jus de betteraves depuis la densité 1035 jusqu'à 1079. J'ai fait suivre dans ces tables le degré densimétrique du degré Brix ou Balling. — Gs. K.

3. Verre pilé. — Oxalate de chaux desséché à 100°;

4. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38);

5. Liqueur titrée normale de soude caustique (Voir même endroit);

6. Acide sulfurique pur.

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Sucre.
IV. Matières organiques.
V. Azote.

NOTA. On peut aussi calculer la relation nutritive de la manière indiquée à l'analyse des végétaux (Partie II, Chap. I, § IV, page 283.).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse exactement 10 gr. de pulpe, dans une capsule tarée;

2° On les laisse à 100—110° dans l'étuve du laboratoire jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La différence constatée pour les 10 gr. est comptée comme eau.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 4 gr. de matière dans une capsule de platine tarée;

2° On dessèche d'abord rapidement la substance au bord du moufle : puis peu à peu on la calcine, afin d'obtenir des cendres aussi blanches que possible;

3° On pèse après refroidissement. Le poids de la cap-

sule étant retranché, on connaît la teneur en cendres pour 4 grammes.

On ramène à 100 en multipliant par 25.

III. Dosage du sucre.

1° On pèse le plus exactement possible 25 gr. de pulpe;

2° On les délaye dans 200 c. c. d'eau environ, et l'on fait bouillir;

3° On décante la première partie de ce liquide dans un ballon jaugé de 500 c. c.;

4° On ajoute une deuxième fois sur la pulpe 200 c. c. d'eau distillée et l'on fait bouillir;

5° On fait alors passer le tout, liquide et pulpe, dans le ballon jaugé, et on laisse refroidir;

6° On forme alors le volume de 500 c. c. à froid : on agite pour rendre bien homogène, et l'on filtre;

7° On mesure exactement 100 c. c. avec une pipette à 2 traits de jauge, puis on les introduit avec 1 c. c. d'acide sulfurique dans un ballon de verre;

8° On fait digérer au bain-marie bouillant pendant 2 heures et demie;

9° On laisse refroidir, on transvase dans un ballon de 100 c. c. et on lave le petit ballon;

10° Les eaux de lavage étant alors réunies au liquide principal, on forme 100 c. c. et l'on filtre;

11° On emplit une burette graduée avec ce liquide. D'autre part, on mesure exactement 5 c. c. de liqueur de Fehling, à l'aide d'une pipette à deux traits, et on les introduit dans un tube d'essai;

12° On décolore alors la liqueur bleue, en opérant avec toute les précautions indiquées précédemment (voir aux analyses de végétaux);

13° Le volume de liquide sucré employé à la décoloration contient donc 0 gr. 025 de sucre cristallisable;

14° Par une proportion directe, on calcule combien les 500 c. c. contiennent de cette substance.

On multiplie ce résultat par 4 pour ramener à 100 gr. de pulpe.

Nota. Il faut faire une prise d'essai de 50 gr. au moins et non de 25 gr. quand on opère sur de la pulpe de diffusion.

IV. Évaluation des matières organiques.

1° On additionne les chiffres trouvés comme eau, cendres et sucre;

2° La différence du total avec 100 donne la quantité des matières organiques.

V. Dosage de l'azote total.

1° On pèse 4 gr. de substance sèche. On mélange cette prise d'essai avec de la chaux sodée, et l'on dose l'azote avec toutes les précautions indiquées plus haut, que nous ne répèterons pas pour éviter les redites.

(Voir Chap. I de la 2e Partie, § I, dosage III, page 231).

§ III. Analyse des écumes.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de Fehling titrée (Voir 2de Partie, § IV, page 261);

2. Liqueur titrée normale de soude caustique (Voir Livre I de la 1ere Partie, Chap. II, § II, page 38).

3. Liqueur titrée d'acide oxalique normal (Voir loc. cit.);

4. Liqueur molybdique (Voir Partie 1ere, Livre I, Chap. IV, § II, page 56);

5. Acide azotique pur. Acide sulfurique pur. Acide chlorhydrique pur;

6. Ammoniaque pure. Chaux sodée pulvérisée;

7. Oxalate de chaux pulvérisé et sec. — Verre concassé (grosseur d'un pois);

8. Oxalate d'ammoniaque en solution concentrée.
9. Carbonate de soude pur, cristallisé.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Sucre.
IV. Matières organiques.
V. Chaux carbonatée.
VI. Azote total.
VII. Acide phosphorique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse dans une capsule de porcelaine tarée à l'avance 25 grammes de l'écume à analyser, divisée en petits fragments;

2° On porte à l'étuve à 100° — 110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La différence constatée pour les 25 gr. de substance primitive, abstraction faite du poids de la capsule, indique l'eau contenue dans la matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 5 gr. d'écumes en fragments dans une capsule de platine tarée;

2° On porte au moufle chauffé au rouge sombre, et on laisse à cette température jusqu'à ce que la cendre soit bien blanche;

3° On laisse refroidir et l'on pèse. On déduit la tare : la différence indique les cendres de 5 gr. d'écumes.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

NOTA. Il faut se rappeler que les cendres d'écumes se composent en grande partie de carbonate de chaux. Il ne faut donc chauffer le moufle qu'à la température indiquée, afin de ne pas chasser l'acide carbonique qui forme une partie notable de la matière.

III. Dosage du sucre.

1° On pèse 100 gr. d'écumes, qu'on délaie dans un peu d'eau distillée et qu'on additionne, dans une capsule de porcelaine, de 10 gr. environ de carbonate de soude cristallisé, pur;

2° On porte à l'ébullition, en ayant soin (au moyen d'une plaque de fer trouée) de ne chauffer la capsule qu'à peine jusqu'à la hauteur du liquide, afin que le sucre ne se caramélise pas;

3° On maintient en cet état à peu près pendant 10 minutes, on éteint le gaz et on laisse refroidir;

4° On transvase dans un ballon jaugé de 500 c. c. et l'on forme, à froid, avec les eaux de lavage, le volume indiqué;

5° On filtre: on prélève 100 c. c. du liquide filtré, qu'on introduit dans un petit ballon de verre avec 1 c. c. d'acide sulfurique pur;

6° On fait digérer au bain-marie bouillant pendant deux heures et demie;

7° On laisse refroidir. On transvase dans un ballon jaugé de 100 c. c. et l'on forme ce volume avec de l'eau distillée;

8° A l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube et que l'on emplit avec ce liquide, on décolore 2 c. c. de liqueur de Fehling, contenus dans un tube à essai;

9° On suit à cet égard la marche et les précautions indiquées précédemment (voir Partie 2e, Chap. I, § IV. Dosage X, page 275).

10° Ces 2 centimètres de liqueur correspondants à 0,01 gr. de sucre, en conséquence le volume de liquide employé contiendra la quantité de sucre indiquée; une proportion directe indiquera le sucre contenu dans les 500 gr. de liquide, soit dans les 100 gr. d'écumes employées.

IV. Évaluation des matières organiques.

1° On additionne ensemble les chiffres trouvés comme eau, cendres et sucre, pour 100 gr.;

2° On retranche le total de 100;

3° La différence fournit la matière organique.

V. Dosage de la chaux carbonatée.

1° On calcine d'abord 4 gr. d'écumes dans une capsule de platine;

2° On fait alors dissoudre la matière calcinée dans l'acide chlorhydrique pur, en ayant soin d'éviter les projections qui pourraient être causées par le dégagement d'acide carbonique, si l'on ajoutait trop d'acide chlorhydrique à la fois;

3° La dissolution acide, étendue d'eau, est neutralisée par l'ammoniaque en léger excès, puis filtrée;

4° On porte à l'ébullition dans un ballon de verre, puis on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque;

5° On filtre. On lave le précipité à l'eau bouillante, puis on le sèche et on le calcine dans une capsule de platine tarée, à la température du rouge sombre, suffisante pour transformer l'oxalate en carbonate, et insuffisante pour chasser l'acide carbonique du nouveau sel formé;

6° On laisse refroidir et l'on pèse;

7° Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît immédiatement le poids de chaux carbonatée pour 4 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VI. Dosage de l'acide total.

1° On pèse 4 gr. d'écume sèche;

2° On dose l'azote à l'aide de la chaux sodée comme il est indiqué plus haut (Voir Partie 2de, Chap. I, § I, Dos. 3).

VII. Dosage de l'acide phosphorique.

1° On pèse 50 gr. d'écume sèche. On les calcine fortement pour chasser l'acide carbonique. On laisse refroidir, puis on humecte avec précaution à l'aide d'acide azotique. On calcine à nouveau (rouge sombre) pour insolubiliser la silice;

2° On laisse refroidir, puis on délaie dans de l'eau distillée. Enfin, on acidule à l'aide d'acide azotique;

3° On laisse reposer après dissolution complète, puis on introduit le tout dans un ballon jaugé de 500 c. c. et l'on forme ce volume avec de l'eau distillée froide;

4° On filtre. On recueille 400 c. c. équivalents à 40 gr. de matière sèche. On y ajoute 150 c. c. de dissolution molybdique;

5° On laisse digérer à la température de 40° centigrades pendant environ vingt-quatre heures;

6° On filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre) et on lave le précipité jaune clair avec de l'eau aiguisée de 10 o/o d'acide nitrique pur;

7° On laisse égoutter. On sèche à 100°—110° et l'on pèse.

Le poids du phospho-molybdate multiplié par 0,0373 donne le poids d'acide phosphorique contenu dans les 40 gr. de substance sèche.

On ramène à 100 gr. de matière normale par un calcul approprié.

§ IV. Analyse des jus de sucrerie.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Les mêmes réactifs que pour l'analyse de la betterave (même Chapitre, § I).

2. Liqueur titrée normale décime d'acide oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

3. Teinture de tournesol.

4. Oxalate d'ammoniaque en solution concentrée.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Sucre.
IV. Matières organiques.
V. Calcul du quotient de pureté.
VI. Calcul du quotient salin.
VII. Alcalinité totale.
VIII. Alcalinité due à la potasse.
IX. Alcalinité due à la chaux.

MARCHE DE L'ANALYSE.

Les dosages de l'eau, des cendres, du sucre et des matières organiques se font identiquement comme s'il s'agissait de jus de betterave.

Pour éviter de nous répéter, nous renvoyons à l'endroit de cet ouvrage ou nous avons traité de cette question (même chapitre, § I).

Le calcul du quotient de pureté et celui du quotient salin se font également comme il a été dit a l'endroit précité.

I. Dosage de l'alcalinité totale.

1° On mesure 100 c. c. de jus, filtré au préalable;

2° On additionne cet essai, dans un vase à précipiter, de teinture de tournesol et d'eau, en quantité suffisante pour que le passage de la couleur bleue ou rouge apparaisse facilement et d'une façon sensible;

3° A l'aide d'une burette graduée, contenant de la liqueur $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique normale, on verse ce réactif jusqu'à changement de coloration.

Le volume de liquide employé à cet effet correspond à l'alcalinité totale.

NOTA. On peut aussi calculer cette alcalinité en chaux, quoique véritablement elle soit indéterminée. Il suffirait pour cela de multiplier par 0,0028 le volume de liqueur sulfurique employé.

II. Dosage de l'alcalinité due à la potasse.

1° On mesure 100 c. c. de jus. On y ajoute un excès d'oxalate neutre d'ammoniaque, on fait bouillir et l'on filtre;

2° On ajoute au liquide filtré et aux eaux de lavage qui viennent s'y ajouter de la teinture de tournesol;

3° On titre, comme dans l'essai précédent, à l'aide de liqueur $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique;

4° Le volume de ce réactif employé pour faire *virer* la

couleur est alors multiplié par 0,0047. Le produit de l'opération indique, en potasse caustique, le poids de substance alcaline autre que la chaux contenue dans les 100 c. c. de jus.

III. Évaluation de l'alcalinité de la chaux.

On retranche le volume de liqueur sulfurique employé dans l'opération qui précède du volume total employé au dosage de l'alcalinité totale.

La différence multipliée par 0,0028 fournit le poids de chaux alcaline contenue dans les 100 c. c. de jus essayé.

§ V. Analyse du noir animal.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse. — Exemple.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée d'iode $\frac{N}{100}$.

2. Solution d'empois d'amidon. Teinture de tournesol sensible.

3. Acide chlorhydrique pur. — Acide acétique cristallisable.

4. Liqueur d'acide oxalique normale décime (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

5. Solutions concentrées :

1° d'oxalate neutre d'ammoniaque ;
2° de chlorure de baryum ;
3° de phosphate de soude ;
4° de chlorure de magnésium ;
5° d'acide citrique.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Sels solubles.
III. Carbone et cendres.
IV. Insoluble.

V. Sulfure de calcium.
VI. Alcalinité (comptée en chaux caustique).
VII. Acide sulfurique.
VIII. Acide phosphorique.
IX. Magnésie.
X. Acide carbonique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de noir très finement pulvérisé, dans une capsule de porcelaine tarée ;

2° On porte le tout dans une étuve chauffée à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids ;

3° La différence constatée par une dernière pesée est comptée comme eau.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage des sels solubles.

1° On pèse bien exactement 50 gr. de noir finement pilé et tamisé ;

2° On les fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, en décantant les eaux de lavage sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre), placé dans un entonnoir au-dessus d'un ballon jaugé de 500 c. c. ;

3° On répète les épuisements à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'on ait à peu près rempli le ballon jaugé : alors on fait passer, à l'aide d'un jet de pissette, la totalité du noir sur le double filtre taré, et l'on parfait le volume de 500 c. c. avec de l'eau froide ;

4° Après agitation, on met le liquide obtenu en réserve, pour les opérations postérieures : le double filtre et son contenu sont desséchés à l'étuve, à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids ;

5° Le poids de la matière, retranché de 50 gr., poids

initial, est multiplié par 2 afin de fournir les sels solubles pour 100 gr. Mais comme on a opéré sur la matière normale, il faut rectifier le chiffre trouvé en le diminuant du poids de l'eau, trouvé pour 100, dans le dosage précédent.

III. Dosage du carbone et des cendres.

1° Le résidu pesé, dans l'opération précédente, est composé de carbone et de cendres ;

2° On introduit le tout dans une capsule de platine tarée exactement, et l'on calcine au rouge sombre, jusqu'à ce que les cendres soient blanches ;

3° On pèse à nouveau. Déduction faite de la tare de la capsule, le poids trouvé représente les cendres insolubles dans l'eau, pour 50 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 2 ;

4° Le poids des cendres, pour 100 gr., additionné du poids de l'eau pour 100, et des sels solubles, pour 100, est retranché.

La différence donne, pour 100 gr., le poids de carbone cherché.

IV. Dosage de l'insoluble.

1° On pèse 10 gr. de noir pulverisé ;

2° On les fait bouillir, dans une capsule ou dans un petit ballon, avec de l'eau aiguisée d'un tiers d'acide chlorhydrique ;

3° On décante sur un filtre, et l'on procède en 3 ou 4 fois à des lavages semblables ;

4° On jette le tout sur le filtre. On lave à l'eau distillée jusqu'à disparition des dernières traces d'acide dans les eaux de lavage, et finalement on calcine ce résidu dans une capsule de platine tarée ;

5° On pèse après refroidissement, et l'on déduit le poids de la tare de la capsule. Le chiffre trouvé représente l'insoluble pour 10 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

V. Dosage du sulfure de calcium.

1° On mesure 200 c. c. du liquide obtenu dans l'opération n° II et on les transvase dans un verre à titrer cylindrique d'un demi-litre de capacité;

2° On y ajoute alors un peu d'empois d'amidon, et l'on verse, au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, de la liqueur titrée $\frac{N}{100}$ d'iode jusqu'à ce que cette liqueur produise une teinte bleue bien nette et permanente;

3° On multiplie le volume de liqueur d'iode employé par 0,00036. Le produit fournit le poids de sulfure de calcium contenu dans les 200 c. c. de liquide, lesquels sont l'équivalent de 20 gr. de noir.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

VI. Détermination de l'alcalinité (calculée en chaux caustique).

1° On mesure encore 200 c. c. du liquide précédent, qu'on additionne, dans un vase à titrer d'un demi-litre, d'un peu de teinture de tournesol;

2° A l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube on verse de la liqueur oxalique $\frac{N}{10}$ jusqu'à virage net de la couleur;

3° Le volume de liquide employé, multiplié par 0,0028, indique, pour les 200 c. c. soit pour les 20 gr. de noir normal, l'alcalinité en chaux.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

VII. Dosage de l'acide sulfurique.

1° On pèse 10 gr. de noir fin. On les humecte dans une capsule de platine avec de l'acide hydrochlorique pur, et l'on calcine pour insolubiliser la silice;

2° On laisse refroidir, et l'on reprend par de l'eau bouillante additionnée d'un tiers d'acide chlorhydrique;

3° On filtre. On jette la partie insoluble sur le filtre, et on lave à l'eau distillée bouillante;

4° On ajoute à la liqueur filtrée, portée au préalable à l'ébullition, un excès de chlorure de baryum ;

5° On filtre le liquide bouillant. On lave à l'eau bouillante et l'on égoutte le précipité ;

6° On le calcine dans une capsule de platine tarée, on pèse après refroidissement ;

7° Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie le poids du sulfate de baryte obtenu par 0,343.

Le produit indique la quantité d'acide sulfurique pour 10 gr. de matière.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

VIII. Dosage de l'acide phosphorique.

1° On pèse 10 gr. de noir animal pulvérisé et tamisé;

2° On les introduit avec un peu d'acide chlorhydrique dans une capsule de platine, et l'on calcine afin de rendre la silice insoluble ;

3° On laisse refroidir. On reprend alors avec de l'eau aiguisée d'un tiers d'acide chlorhydrique pur, et l'on filtre sur un entonnoir placé lui-même au-dessus d'un ballon gradué de 250 c. c. ;

4° On jette la matière inattaquée sur le filtre, on lave à l'eau bouillante et l'on parfait le volume de 250 c. c. à froid ;

5° On prélève, après digestion suffisante, 100 c. c. (équivalents à 4 gr. de noir normal), qu'on introduit dans un vase à analyse.

On réserve le reste du liquide pour le dosage suivant (magnésie) ;

6° On ajoute à cet essai un excès de chlorure de magnésium, puis de l'acide citrique en excès, puis enfin de l'ammoniaque, de façon à rendre la liqueur alcaline. Ainsi traitée, la liqueur doit, tout en étant froide, rester limpide. S'il se formait un précipité, on le redissoudrait dans l'acide citrique en excès, puis on ajouterait à nouveau de l'ammoniaque ;

7° On agite très fortement, et on laisse reposer pendant 24 heures ;

8° On filtre et on lave avec de l'eau ammoniacale (1/10 d'ammoniaque et 9/10 d'eau distillée). Enfin on laisse égoutter ;

9° On calcine dans une capsule de platine tarée. On ajoute aux cendres charbonneuses froides un peu d'acide nitrique fumant, et l'on calcine à nouveau. Cette addition a pour but de volatiliser à l'état de nitrates les sels ammoniacaux qui existent encore et empêchent la combustion du charbon ;

10° On pèse après refroidissement. On déduit le poids de la capsule, et la différence, qui représente le poids de précipité de phosphate-ammoniaco magnésien, est multipliée par 0,64. Le produit égale l'acide phosphorique pour les 4 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

Enfin, ce résultat peut également être calculé en phosphate tribasique de chaux, en le multipliant par 2,19.

IX. Dosage de la magnésie.

1° On mesure encore 100 c. c. du liquide ayant servi à doser l'acide phosphorique, équivalents à 4 gr. de noir normal (Dosage VIII, n° 5) ;

2° On y ajoute alors un excès de phosphate de soude en dissolution, puis de l'acide citrique, et enfin de l'ammoniaque, comme dans le dosage précédent ;

3° Après agitation très forte, on laisse en repos 24 heures ;

4° On filtre. On lave avec de l'eau ammoniacale au 1/10 ;

5° On égoutte le filtre. On calcine absolument comme dans le dosage précédent et l'on reprend la cendre par l'acide nitrique fumant ;

6° On calcine à nouveau. On pèse après refroidissement ;

7° Le poids total, diminué de celui de la capsule, fournit le poids du précipité magnésien pour 4 gr. On le multiplie par 0,36. Le produit égale la magnésie pour 4 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 25.

X. Dosage de l'acide carbonique.

1° On pèse 2 gr. de noir animal normal. On les introduit dans le petit ballon d'un appareil de Frésénius, pour le dosage de l'acide carbonique ;

2° On monte cet appareil comme il a été indiqué plus haut (voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage II, n° 5, note). On pèse tout le système et l'on note le poids total;

3° On dégage l'acide carbonique comme il a été indiqué à l'endroit cité, puis on repèse ;

4° La différence constatée entre les deux pesées indique de suite la quantité d'acide carbonique contenue dans 2 gr. de noir normal.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 50.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE NOIR ANIMAL (par l'auteur).

Eau	6,200
Sels solubles	2,605
Carbone	7,410
Insoluble (silice) . . .	0,160
Sulfure de calcium . . .	0,014
Alcalinité (en chaux). . .	0,100
Acide sulfurique . . .	traces
Acide phosphorique . . .	34,540
Magnésie	1,530
Acide carbonique . . .	3,200
Total	55,759
Chaux (par différence) . .	44,241
	100,000

§ VI. Analyse des masses cuites et mélasses.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée normale d'acide oxalique (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

2. Papier de tournesol sensible.

3. Acide sulfurique pur.

4. Solution très concentrée de sous-acétate de plomb.
5. Silice précipitée pulvérulente, séchée à 150°.
6. Acide chlorhydrique pur.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Sucre.
III. Raffinose.
IV. Cendres (sulfuriques).
V. Matières organiques.
VI. Calcul du quotient de pureté (par l'extrait sec).
VII. Rendement au turbinage pour 100 kilos.
dito d^to litres.
VIII. Alcalinité calculée en chaux caustique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° Après avoir renversé tout l'échantillon dans un mortier assez grand, on malaxe le tout, de façon à le rendre bien homogène, condition très essentielle pour le cas présent, car il suffit de quelques minutes pour que le sirop monte au-dessus, et se sépare du sucre en grain; alors, sans perdre de temps, on prélève pour les peser exactement 10 gr. de matière;

2° On pèse d'autre part très exactement 2 gr. environ de silice sèche, calcinée récemment, dans une capsule de porcelaine assez vaste (7 centimètres de diamètre);

3° On fait dissoudre les 10 gr. de matière sucrée dans un peu d'eau tiède, puis à l'aide de quelques gouttes d'alcool, on mélange le tout avec la silice sèche (poids rigoureusement déterminé), de façon à en faire une bouillie épaisse, bien homogène;

4° On porte le tout à l'étuve, de façon à évaporer l'eau (100°—110°), jusqu'à cessation de perte de poids;

5° La perte éprouvée fait connaître le poids d'eau contenu dans les 10 gr. de matière essayée.

On multiplie par 10 pour ramener à 100 gr.

II. Dosage du sucre.

1° On pèse 16 gr. 20 de matière malaxée à nouveau pour cette prise d'essai et on les fait dissoudre dans un peu d'eau tiède;

2° On introduit cette solution, et l'eau de lavage du vase qui la contient, dans un ballon de verre de 100 c. c. jaugé;

3° On ajoute quelques centimètres cubes de sous-acétate de plomb liquide, et l'on forme, à froid, avec de l'eau distillée, le volume indiqué;

4° On agite fortement. On laisse reposer 10 minutes et l'on filtre;

5° On emplit de solution filtrée le tube de 200 millimètres du polarimètre, et l'on polarise;

6° Le degré lu du saccharimètre indique de suite la quantité de sucre contenu dans 100 gr. de masse cuite.

Nota. Pour les mélasses, on préfère souvent prendre un poids triple de substance : on opère identiquement comme plus haut, mais on forme un volume de 300 c. c. au lieu de 100. Puis, après le jaugeage, on agite, et l'on passe au noir fin.

A cet effet, on délaie 50 ou 60 c. c. de noir animal neuf et fin avec autant du liquide jaugé, puis on filtre. On laisse égoutter complètement, on rejette le liquide égoutté. Puis on filtre le contenu du ballon qui sert à l'analyse.

III. Dosage de la raffinose.

1° On mesure 50 c. c. du liquide polarisé dans l'opération précédente dans un ballon jaugé de 50 et 55 c. c.;

2° On ajoute 5 c. c. d'acide chlorhydrique;

3° On fait bouillir de l'eau, on la retire du feu et l'on y plonge le ballon jaugé. — On l'y laisse pendant 10 minutes à 68° centigrades;

4° On le retire. On le laisse refroidir complètement et l'on jauge à 55 avec de l'eau distillée froide;

5° On polarise dans un tube ordinaire et l'on augmente la polarisation d'un dixième (pour l'acide chlorhydrique);

6° On détermine exactement la température du liquide dans le tube même du polarimètre;

7° On calcule la raffinose au moyen de la formule suivante :

$$\frac{(A + a)^2}{288 - t}.$$

A représente la polarisation du sucre cristallisable,

a la polarisation de l'inversion,

t la température.

Nota. La *raffinose* ou *plus-sucre* se rencontre non-seulement dans les sucres ordinaires, mais surtout dans les produits des usines qui travaillent avec le procédé à la strontiane.

On peut simplifier les calculs au moyen du tableau suivant ; les coefficients y sont calculés, pour les différentes températures, depuis 10 jusqu'à 37°6.

En multipliant la somme des déviations à droite et à gauche par le coefficient approprié, on arrive au même résultat qu'à l'aide de la formule ci-dessus indiquée.

Valeur des coefficients à employer d'après la température du liquide polarisé.

Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.
10,0	0,719	17.0	0,738	24,0	0,757	31,0	0,777
10,3	0,720	17,3	0,739	24,3	0,758	31,3	0,778
10,6	0,721	17,6	0,739	24,6	0,759	31,6	0,779
11,0	0,722	18.0	0,740	25,0	0,760	32,0	0,780
11,3	0,723	18,3	0,741	25,3	0,761	32,3	0,782
11,6	0,723	18,6	0,742	25,6	0,762	32,6	0,783
12,0	0,724	19,0	0,743	26,0	0,763	33,0	0,784
12,3	0,725	19.3	0,744	26,3	0,764	33,3	0,785
12,6	0,726	19,6	0,745	26,6	0,765	33,6	0,786
13.0	0,727	20,0	0,746	27,0	0,766	34,0	0,787
13,3	0,728	20,3	0,747	27,3	0,767	34,3	0,788
13,6	0,729	20,6	0,748	27,6	0,767	34,6	0,789
14,0	0,730	21,0	0,749	28,0	0,768	35,0	0,790
14,3	0,731	21,3	0,750	28,3	0,769	35,3	0,791
14,6	0,731	21,6	0,751	28,6	0,770	35,6	0,792
15,0	0,732	22,0	0,752	29,0	0,771	36,0	0,793
15,3	0,733	22,3	0,753	29,3	0,772	36,3	0,794
15,6	0,734	22,6	0,753	29.6	0,773	36.6	0,795
16,0	0,735	23.0	0,754	30,0	0,774	37,0	0,796
16,3	0,736	23,3	0,755	30,3	0,775	37,3	0,798
16,6	0,737	23,6	0,756	30,6	0,776	37,6	0,799

IV. Dosage des cendres.

1° On pèse dans une capsule de platine tarée 5 gr. de matière bien malaxée ;

2° On arrose avec de l'acide sulfurique pur ;

3° On calcine avec précaution pour carboniser le sucre : lorsque la matière cesse de se boursoufler, on l'abandonne au moufle, chauffé au rouge sombre, jusqu'à ce que la cendre soit bien blanche ;

4° On laisse refroidir, et l'on pèse ;

5° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids de cendres trouvé est d'abord diminué d'un dixième, pour corriger le poids de l'acide sulfurique ajouté, puis multiplié par 20, pour ramener à 100 gr. de matière.

V. Évaluation des matières organiques.

1° On additionne les chiffres de l'eau, du sucre et des cendres, pour 100 ;

2° On retranche ce total de 100 gr. La différence fournit les matières organiques pour 100.

VI. Calcul du coefficient de pureté.

Le coefficient de pureté se calcule en divisant le sucre trouvé pour 100 gr. par le poids de substance sèche pour 100. Le poids de la substance sèche s'obtient en retranchant de 100 gr., la quantité d'eau trouvée.

VII. Calcul du rendement au turbinage.

Le calcul du rendement au turbinage s'effectue en retranchant le chiffre 60,0 du chiffre obtenu comme quotient de pureté par l'extrait sec. La différence est alors multipliée par 1,7. Le produit indique, pour cent kilos de masse cuite, le rendement en sucre à la turbine. Le chiffre trouvé, multiplié par le poids du litre du produit, fournit, o/o litres, le rendement probable.

Il en est de même pour la mélasse ou sirop d'égout : mais alors, il faut bien comprendre que cette dernière doit d'abord être évaporée, amenée à l'état de masse cuite à 12 ou 15 o/o d'eau, et cristallisée.

VIII. Dosage de l'alcalinité (calculée en chaux caustique).

1° On pèse 25 gr. de produit bien malaxé, on introduit dans un verre à titrer, et l'on a soin de le dissoudre à l'eau bouillante ;

2° A l'aide d'une burette graduée, divisée en dixièmes de centimètres cubes, on verse de la liqueur oxalique normale en agitant bien la masse, et en essayant souvent, sur une bandelette de papier de tournesol sensible, si la couleur bleue fait place à une trace rouge ;

3° On note aussi, chaque fois, le volume de liquide employé ;

4° Lorsque la teinte est nettement rouge, on choisit celle qui semble le plus près de la neutralisation exacte, et on multiplie le volume de liqueur correspondant par 0,028. Le produit indique l'alcalinité comptée en chaux dans les 25 gr. de prise d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

§ VII. Analyse des sucres bruts.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide sulfurique pur.
2. Solution saturée de sous-acétate de plomb.

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Eau.
II. Sucre.
III. Cendres (sulfuriques).
IV. Matières organiques.
V. Rendement au raffinage.

MARCHE DE L'ANALYSE.

NOTA. Nous indiquerons par exception trois méthodes :

1° La méthode ordinaire;

2° La méthode usitée dans les contributions indirectes;

3° La méthode dite aux 4/5.

Les deux premières de ces méthodes sont seules recommandables. Celle aux 4/5 est très employée par certains spécialistes, mais donne des résultats qui sont très souvent déplorables.

Nous conseillons de l'éviter autant que faire se peut.

Première méthode.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de sucre dans un verre de montre taré;

2° On porte dans l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de toute perte de poids;

3° On pèse une dernière fois, bien exactement. La perte constatée égale l'eau.

On ramène à 100 en multipliant par 10.

II. Dosage du sucre.

1° On pèse 16 gr. 20 de sucre brut On les introduit dans un petit ballon gradué de 100 c. c., et on les fait dissoudre à l'eau tiède;

2° On ajoute, après complète dissolution, un peu de sous-acétate de plomb afin de déféquer, et l'on parfait les 100 c. c. avec de l'eau distillée froide;

3° On filtre, on emplit avec le liquide filtré un tube de 200 millimètres et l'on polarise;

4° Le chiffre lu, sur le cadran du polarimètre, indique de suite le sucre réel contenu dans 100 gr. de sucre brut.

NOTA. On peut doser la raffinose comme dans les mélasses (voir page 326), et l'on ne doit pas omettre de le faire lorsque le sucre a été obtenu par le procédé à la strontiane.

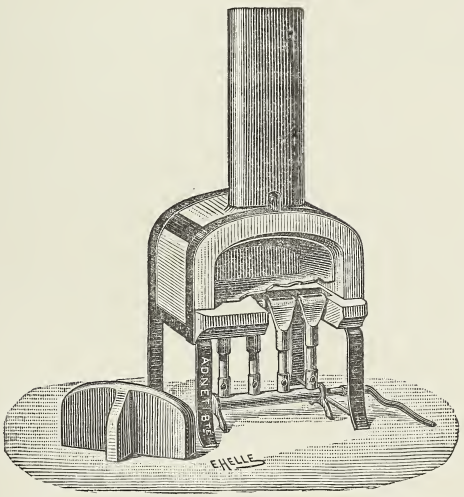
III. Dosage des cendres.

1° On pèse 5 gr. de sucre brut dans une capsule de platine tarée. On les arrose avec un peu d'acide sulfurique dilué de son volume d'eau;

2° On évapore le liquide avec précaution, puis on carbonise le sucre ;

3° On l'abandonne alors à la chaleur du rouge sombre jusqu'à ce que les cendres soient bien blanches.

On peut se servir avec avantage, pour ces sortes d'opérations, d'un fourneau spécial, imaginé par M. François Cotton. Ce fourneau (fig. 24), dont le moufle est large et relativement peu profond, se maintient à une température sensiblement égale dans toutes ses parties. Il est plus spacieux que le four employé ordinairement et d'un usage beaucoup plus commode ;



Fourneau à moufle de M. François Cotton.
Fig. 24 (1).

4° On pèse enfin et l'on déduit la tare de la capsule. Le poids réel de cendres est alors diminué d'un dixième (pour la correction des sulfates formés).

On ramène à 100 en multipliant par 20.

(1) Adnet, constructeur, 35, rue de l'Arbalète, Paris.

IV. Dosage des matières organiques.

1° La somme totale de l'eau, du sucre et des cendres, retranchée de 100, donne le poids de matières organiques pour 100.

V. Détermination du rendement au raffinage.

On admet généralement en pratique que, pour 1 partie de cendres contenue dans un échantillon de sucre, 4 parties de sucres sont soustraites à la cristallisation et restent dans les mélasses.

Le rendement est donc d'autant moindre qu'il y a plus de cendres. Pour déterminer ce rendement, on multiplie par 4 les cendres trouvées, et l'on retranche le produit du sucre o/o.

La différence s'appelle *rendement au coefficient* 4.

Seconde méthode (de la régie).

La méthode de la régie offre un certain avantage, en ce sens qu'elle ne tient compte que des *cendres solubles*, sans faire entrer dans l'analyse les poussières ramassées dans les magasins à sucre, lors des mélanges.

1° A l'effet de procéder à l'analyse, on pèse 81 gr. 0 de sucre. On fait dissoudre dans 250 c. c. d'eau froide, et l'on agite pour bien mélanger les couches de liquide, puis on filtre;

2° On prélève un volume déterminé pour doser l'eau, en évaporant à sec en présence de sable fin ou de silice;

3° On prélève 100 c. c. pour doser le sucre au polarimètre après défécation (100 c. c. de liquide, + 10 c. c. de sous-acétate). La polarisation est augmentée d'un dixième à cause de l'addition du sous-acétate qui dilue la liqueur de la quantité indiquée;

4° On évapore 25 c. c., que l'on additionne de 1 c. c. d'acide sulfurique pur, et l'on calcine pour doser les cendres.

Troisième méthode (aux 4/5e).

Elle est basée sur ce fait empirique que, dans les sucres bruts, les matières organiques sont ordinairement les 4 cinquièmes du poids des cendres.

On dose les cendres et l'eau comme dans la première méthode, puis on ajoute au tout les 4/5e des cendres que l'on compte comme matières organiques. On additionne le tout. La différence avec 100 donne le sucre (1).

CHAPITRE QUATRIÈME.

MATIÈRES SUCRÉES.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DES CONFITURES. II. ANALYSE DES CHOCOLATS. III. ANALYSE DES MIELS. IV. ANALYSE DE LA GLYCÉRINE.

§ I. Analyse des confitures.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Silice précipitée sèche et pulvérulente.

2. Liqueur de Fehling titrée (Voir Partie 2e, Livre 1er, § IV, page 261).

3. Acide acétique pur. Acide sulfurique pur. Ammoniaque pure.

4. Solutions saturées :

1° de sous-acétate de plomb;

2° d'acétate de chaux (bien limpide).

5. Liqueur titrée alcaline $\frac{N}{10}$ (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

6. Teinture de tournesol. Papier de tournesol sensible.

7. Chaux sodée en poudre. — Id. granulée.

(1) Depuis que l'on emploie la diffusion et autres procédés perfectionnés pour l'extraction du sucre, cette proportion des 4/5 ne peut plus exister. Aussi la méthode est-elle absolument erronée maintenant.

CORPS A DOSER.

NOTA. On distingue deux sortes de confitures : les compotes et les gelées. Les compotes se composent de fruits entiers, dans un véhicule de sirop. Les gelées sont formées par la cuisson des jus de fruits avec du sucre.

I.	II.
Dans les compotes :	*Dans les gelées.*
I. Fruits } pour 100 gr. de	»
II. Sirop } compote.	»
ANALYSE DU SIROP.	»
I. Eau.	I. Eau.
II. Glucose, sucre crist. Dextrine.	II. Glucose, sucre crist. Dextrine.
III. Cendres.	III. Cendres.
IV. Acide libre.	IV. Acide libre.
V. Acide pectique.	V. Acide pectique.
VI. Recherche de la gélatine et de l'isinglass.	VI. Recherche de la gélatine et de l'isinglass.
VII. Évaluation du sirop de glucose entré dans la composition du produit.	VII. Évaluation du sirop de glucose entré dans la composition du produit.
VIII. Évaluation du sucre crist. entré dans la confection du produit.	VIII. Évaluation du sucre crist. entré dans la confection du produit.
IX. Contrôle polarimétrique.	IX. Contrôle polarimétrique.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination des fruits pour cent.

1° On pèse 200 gr. de compote. On tare séparément un vase quelconque, et l'on enlève sur un petit tamis les fruits, de façon à égoutter le sirop ;

2° Lorsque le sirop est totalement égoutté (on laisse

cet égouttage se faire de lui-même à une température de 40° à 50° centigrades), on renverse les fruits dans le vase taré et l'on pèse.

On ramène à 100 gr. en divisant par 2.

II. Détermination du sirop pour cent.

La différence entre 100 et le chiffre trouvé comme poids des fruits donne le résultat cherché.

ANALYSE DU SIROP OU DE LA GELÉE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de gelée (ou sirop) le plus exactement possible;

2° On pèse d'autre part d'une façon rigoureuse quelques grammes de silice sèche calcinée récemment et pulvérulente et on les place dans une capsule de porcelaine tarée;

3° On fait dissoudre les 10 gr. de matière dans l'eau tiède, et on les incorpore à l'aide d'un peu d'alcool dans la silice sèche : on mélange à l'aide d'un gros fil de platine;

4° On porte le tout à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° On pèse enfin. Le poids des 10 gr. de matière, additionné de celui de la silice employée et de la tare de la capsule, est diminué du poids de la matière pesée après dessication. La différence indique l'eau pour 10 gr. de confiture.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage du glucose, du sucre cristallisable et de la dextrine.

1° On pèse 50 gr. de gelée (ou sirop). On les introduit dans un ballon de 200 c c. jaugé. On y ajoute environ 100 à 120 c. c. d'eau distillée, et l'on fait chauffer au bain-marie, jusqu'à dissolution complète;

2° On ajoute assez de sous-acétate de plomb pour déféquer, et l'on forme le volume indiqué à l'aide d'eau distillée froide;

3° On filtre. On emplit un tube de 200 millimètres du polarimètre avec le jus clair, et l'on polarise.

On note avec attention les degrés du polarimètre, pour le contrôle des opérations subséquentes, puis on continue l'analyse. On indiquera plus loin l'usage du degré polarimétrique (Dosage n° IX);

4° On mesure 20 c. c. de liquide ayant servi à la polarisation et on les introduit dans un ballon jaugé d'un litre;

5° On précipite l'excès de sel de plomb à l'aide d'un peu de sulfate de soude et l'on forme, à froid, le volume d'un litre;

6° On mesure avec une pipette à deux traits 5 c. c. de liqueur de Fehling qu'on introduit dans un tube d'essai (20 centimètres de long, 20 m/m de diamètre);

7° On fait bouillir cette liqueur de Fehling et on la décolore à l'aide du liquide sucré, contenu dans une burette graduée en dixièmes de c. c., avec les précautions déjà maintes fois indiquées au cours de cet ouvrage;

8° On note alors le volume de liquide employé; on sait qu'il correspond à 0 gr. 025 de sucre cristallisable. Il est facile, par un calcul approprié, de ramener le résultat à 100 gr. de confiture normale.

Nota. On calcule toutes les matières sucrées en sucre cristallisable : ce n'est qu'ensuite, à la fin de l'analyse, que l'on calcule sur ces données la quantité exacte de chaque substance sucrée. — Ceci, pour simplifier les calculs et les opérations.

9° On mesure alors exactement, à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits, deux fois 20 c. c. de liquide ayant servi à la polarisation. Ces deux prises d'essai sont introduites séparément dans deux ballons de verre : on ajoute dans les deux cas environ 150 c. c. d'eau, et dans l'un des ballons 20 c. c. d'acide acétique pur. L'autre ballon reçoit au lieu d'acide acétique 1 c. c. d'acide sulfurique pur;

10° On met au bain-marie bouillant pendant deux heures. Après ce temps on retire les ballons et l'on verse leur contenu

dans deux carafes jaugées d'un litre. On forme ce volume, à froid, avec les eaux de lavage des ballons, et l'on filtre.

Le liquide acétique sert à doser la totalité du glucose et du sucre cristallisable, *ensemble*. A cet effet, on le filtre, on emplit une burette graduée, et l'on opère avec 5 c. c. de liqueur de Fehling, absolument comme il est dit plus haut (nos 6, 7, 8) pour le dosage du glucose seul;

11° On calcule encore le tout en sucre cristallisable;

12° Le liquide sulfurique sert à doser l'ensemble du glucose, du sucre cristallisable et de la dextrine.

On le filtre et l'on opère encore comme ci-dessus (nos 6, 7, 8);

13° Pour déterminer, à l'aide de ces données, les quantités respectives de matières sucrées, on opère ainsi :

On retranche d'abord le sucre correspondant au glucose seul (première opération) du sucre correspondant au glucose plus le sucre cristallisable. La différence indique de suite le sucre cristallisable.

On retranche ensuite le sucre correspondant au glucose et au sucre cristallisable (deuxième opération, inversion acétique) du sucre correspondant au glucose, sucre et dextrine (troisième opération, inversion sulfurique). La différence fournit le sucre correspondant à la dextrine;

14° On multiplie alors le chiffre trouvé de sucre, correspondant au glucose, par 1,052. Le produit indique le glucose réel.

On multiplie le sucre correspondant à la dextrine par 0,947. Le produit fournit la dextrine réelle.

On connaît directement le chiffre de sucre cristallisable.

III. Dosage des cendres.

1° On pèse, dans une capsule tarée, 5 gr. de gelée ou sirop;

2° On les additionne d'un peu d'acide sulfurique pur, et l'on carbonise avec précaution, comme s'il s'agissait d'un

sucre ou d'une mélasse. A cet effet, on peut se servir du brûleur Adnet (fig. 25) dont on enlève la couronne; à l'aide d'une pince en fer on tient au-dessus de la flamme la capsule de platine qui contient la substance, et l'on chauffe par intermittences jusqu'à ce que l'on soit assuré que la matière analysée ne débordera plus;

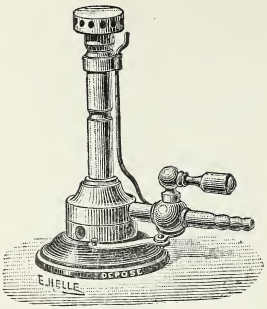


Fig 25.— *Brûleur de M. Adnet.*

3° On abandonne la masse carbonisée au moufle, à une température modérée (rouge sombre), de façon à obtenir des cendres blanches (1);

4° On laisse refroidir, et l'on pèse. — Déduction faite de la tare, on connaît le poids de cendres pour 5 gr.

On en retranche un dixième pour l'acide sulfurique ajouté, et l'on ramène à 100 en multipliant par 20.

IV. Dosage de l'acide libre.

1° On pèse 10 gr. de gelée ou sirop, et on les fait dissoudre dans un peu d'eau tiède;

2° On y ajoute de la teinture de tournesol bien équilibrée, et l'on verse dans la liqueur, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre-cube, de la liqueur de soude caustique $\frac{N}{10}$.

3° Lorsque la liqueur est nettement virée, on constate le volume de liqueur alcaline employé à cet effet, puis on multiplie ce volume par 0,0066.

---

(1) Dans ces sortes d'incinérations, en présence d'acide sulfurique, si la température est trop élevée, le charbon non encore détruit réagit sur les sulfates au fur et à mesure de leur formation, et fournit des sulfures qui empêchent l'opération de s'accomplir normalement.

Le produit indique, en acide tartrique anhydre, l'acidité des 10 gr.

On multiplie par 10 pour ramener à 100.

V. Dosage de l'acide pectique.

1° On pèse 25 gr. de confiture (gelée ou sirop);

2° On divise mécaniquement la matière gélatineuse, si besoin est, et on l'introduit dans un petit ballon de verre d'une contenance approximative de 300 c. c., avec 200 c. c. d'alcool à 90°, auquel on ajoute une dissolution formée à l'aide de 2 gr. de bicarbonate de potasse, calciné au préalable, dans la plus petite quantité d'eau possible;

3° On fait bouillir au bain de sable pendant environ 3/4 d'heure, après avoir muni le ballon d'un petit serpentin formant réfrigérant ascendant;

4° On filtre. L'acide pectique reste en totalité sur le filtre, débarrassé des acides citrique et tartrique qui s'y pourraient trouver mélangés;

5° On reprend alors le filtre qui contient la matière gélatineuse, dans un vase à précipiter, par de l'eau bouillante, additionnée de 5 gr., très exactement pesés, d'oxalate d'ammaniaque pur et cristallisé;

6° On filtre la dissolution sur un filtre rapide pour séparer le papier du premier filtre, mélangé à la dissolution, et on lave à l'eau bouillante;

7° On précipite alors, au moyen d'un excès de dissolution d'acétate de chaux, tout l'acide pectique à l'état d'oxalo-pectate de chaux; on lave à l'eau bouillante à plusieurs reprises pour enlever l'excès de sel de chaux, en décantant sur un double filtre taré. On lave enfin à l'alcool une fois ou deux;

8° On fait dessécher à l'étuve à 100°—110° et l'on pèse.

On possède alors le poids d'oxalo-pectate de chaux, et l'on en déduit le poids d'acide pectique, d'après la méthode

indiquée plus haut, à l'analyse des végétaux (Voir 2e Partie, Chap. I, § IV, page 274.).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

VI. Recherche de la gélatine, de l'isinglass (ou gélose) et de l'ichtyocolle.

1° On met sur un dialyseur, pendant quelques jours, un peu de gelée divisée mécaniquement à l'aide d'un couteau de platine, et on laisse les matières sucrées se diffuser. On recueille alors la gelée, et on la fait dessécher. On vérifie, en la chauffant fortement dans un tube, avec un peu de chaux sodée en poudre, s'il se produit un dégagement d'ammoniaque, qui fera bleuir un papier de tournesol légérement rouge et humecté d'eau.

La gélatine ou la colle de poisson (ichtyocolle) fournissent cette réaction, que ne produisent ni l'acide pectique ni l'isinglass (gélose).

La gélatine peut se distinguer de la colle de poisson en ce que la solution aqueuse de cette matière, additionnée d'un peu d'acide acétique, est absolument limpide, propriété qui lui est commune avec la gélatine; mais la solution d'acétate de plomb produit avec l'ichtyocolle, dans ces solutions, un précipité, ce qui n'a pas lieu avec la gélatine.

L'isinglass se reconnaît à son insolubilité dans l'eau froide, après plusieurs jours de digestion de la gelée dans l'eau.

La matière sechée ne fournit pas la réaction précitée de l'ammoniaque lorsqu'on la calcine ave la chaux sodée.

VII. Évaluation de la quantité de sirop de glucose employé à la confection de la confiture.

1° D'après les travaux de Mr H. Pellet, la composition des sirops de glucose commerciaux, à 36° Baumé, est presque constante.

La proportion de matière féculente non transformée en glucose est de 30 gr. 30 de dextrine pour 100 de sirop de glucose. Les variations sont très légères.

La proportion de dextrine (Dosage n° II) permet de suite, à l'aide de cette donnée, d'établir une proportion directe, qui fait connaître la quantité de sirop de glucose employé dans la préparation.

VIII. Évaluation de la quantité de sucre cristallisable employé à la confection du produit.

Le sucre cristallisable ajouté au fruit ou au jus de fruit pour la confection de la confiture étant partiellement transformé en glucose par l'action de la chaleur, en présence des acides faibles, pour évaluer la quantité de sucre réellement employé, il faut savoir le poids de cet ingrédient transformé en glucose. On y arrive de la façon suivante :

1° On retranche du glucose total dosé (Dosage n° 2) le glucose provenant du fruit ou du jus de fruit.

A cet effet, on a dressé le tableau suivant, qui fait connaître la quantité de glucose apportée par 100 gr. de fruit (ou de jus de fruit) à très peu près :

Glucose apporté par 100 *gr. de fruit.*

DÉSIGNATION DES FRUITS.	GLUCOSE RÉDUCTEUR.
Poires	3,0
Mirabelles	3,4
Pêches	1,1
Abricots	2,7
Fraises.	5,9
Oranges	4,4
Cerises.	10,0
Chasselas de Fontainebleau.	9,4

Comme on a déterminé préalablement, pour les compotes, la quantité de fruits pour 100, une simple proportion directe permet de connaître ce que les fruits ont pu apporter de glucose pour 100 gr. de confiture normale. Mais l'analyse

étant rapportée au sirop ou gelée, on devra, par un calcul spécial, appliquer le chiffre trouvé à 100 gr. de cette matière.

Quant aux gelées proprement dites, on admettra généralement que leur confection nécessite parties égales de sucre et de jus de fruit, lequel, par la cuisson, est réduit dans une proportion qu'il importe peu de connaître pour le but que nous poursuivons.

On fera donc le total des matières sucrées (sirop de glucose et sucre cristallisable), et l'on supposera que l'on a employé la même quantité en poids de jus pur de fruit, pour 100 de confiture. Par exemple, soit un total de 62 gr. 50 de matières sucrées : on supposera l'emploi de 62 gr. 50 de jus de fruit. Or 100 de fruit (voir le tableau) fournissent A de glucose réducteur : 62 gr. 5 fourniront x.

D'où l'on aura :

$$\frac{100}{A} = \frac{62,5}{x} \text{ soit } x = \frac{A \times 62,5}{100}$$

x égale le poids du glucose réducteur apporté par le jus employé à la confection de la gelée ;

2° La différence obtenue (1°) représente le glucose provenant du sucre cristallisable transformé, plus celui qui a pu avoir été ajouté à l'état de sirop de glucose à 36° Baumé. Mais comme on sait que 100 parties de ce produit contiennent 29 gr. 45 de glucose réel, on calcule par une proportion directe la quantité de glucose apportée par le sirop de glucose évalué précédemment (n° 7) pour 100 de gelée ou de sirop servant d'excipient au fruit ;

3° En retranchant le chiffre trouvé du total représentant le glucose provenant de la cuisson, plus celui du sirop, on a une différence égale au glucose formé pendant la cuisson ;

4° Ce chiffre nouveau est multiplié par 0,95. Le produit représente le sucre cristallisable transformé ;

5° Il n'y a plus qu'à additionner ce résultat avec le sucre cristallisable existant dans 100 gr. de gelée, et le total

représente le sucre cristallisable employé primitivement à la confection du produit.

IX. Contrôle polarimétrique.

Les opérations décrites ci-dessus sont bien plus approximatives qu'on ne serait tenté de le croire au premier abord. L'auteur de cet ouvrage en a mainte fois vérifié l'exactitude, mais les opérations sont délicates, et le contrôle polarimétrique ne doit pas être négligé.

Pour cela, le chiffre des déviations trouvé (Dosage II) est calculé en 20e de degrés.

On fait alors la somme des déviations théoriques que doivent fournir à droite ou à gauche les divers sucres dosés.

1° A droite : En multipliant le sucre cristallisable trouvé pour 100 par 432.

En multipliant le sirop de glucose trouvé pour 100 par 602.

2° A gauche : En multipliant la somme du glucose apporté par le fruit et du sucre transformé par la cuisson par 180.

On fait la différence des déviations droites et gauches.

Mais cette différence donne le chiffre que fourniraient 16 gr. 20 dans 100 c. c., puisque les multiplicateurs 432, 602 et 180 s'appliquent à 16 gr. 20 de matière sucrée pure dans 100 c. c. Donc, il faut diviser par 16,2 la différence des déviations.

Maintenant, comme on a dissous 50 gr. de matière dans 200 c. c., il faut encore prendre le quart du quotient obtenu. Le résultat doit être presque identique avec le chiffre polarimétrique obtenu, évalué en vingtièmes (1).

---

(1) Cette élégante méthode résulte des travaux de M. H. Pellet, chimiste, dont l'autorité en ces matières est incontestable. — Elle a déjà rendu mainte fois des services signalés à l'auteur du présent ouvrage.

§ II. Analyse du chocolat.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de Fehling (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, page 261).
2. Silice précipitée pulvérulente sèche.
3. Alcool à 90°. — Ether sulfurique à 62°.
4. Acide acétique pur. Acide sulfurique pur.
5. Dissolutions concentrées :
1° d'acétate de plomb tribasique;
2° de sulfate de soude.
6. Paraffine (bain de).
7. Chaux sodée pulvérisée et granulée.
8. Oxalate de chaux sec. — Verre concassé.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Glucose.
IV. Sucre cristallisable.
V. Dextrine.
VI. Matière grasse (beurre de Cacao).
VII. Albumine.
VIII. Évaluation du sirop de glucose employé à la confection du produit.
IX. Évaluation du sucre cristallisable employé à la confection du produit.
X. Évaluation de la quantité de farine ou fécule ajoutée frauduleusement au produit.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de chocolat râpé en poudre ;

2° On les fait dissoudre dans un peu d'eau, et on incorpore la solution dans 1 gr. 5 ou 2 gr. de silice sèche, placée dans une capsule de porcelaine. La silice doit être préalablement calcinée, et le poids de cette matière doit être pris bien exactement. — On facilite le mélange des substances à l'aide d'un peu d'alcool ;

3° On porte à l'étuve à 100°—105° jusqu'à ce que la masse soit devenue friable ;

4° On transvase alors la totalité de la matière dans un petit ballon de verre à col bas, bien desséché et taré ;

5° On y adapte un bouchon de caoutchouc et un tube de verre, on met en communication avec une trompe à vide (de Kœrting, par exemple). Le ballon, dans lequel on fait d'abord le vide, est placé dans un bain de paraffine à 120°—125° ;

6° Après deux heures de fonctionnement, on enlève l'appareil : enfin on pèse après avoir enlevé la paraffine adhérente avec un peu d'éther ;

7° On a soin d'attacher avec un peu de ficelle un petit bouchon de liège qui fait partie de la tare du ballon. Il sert à boucher hermétiquement celui ci pendant la pesée ;

8° Déduction faite de la tare du ballon, on connaît le poids de la matière desséchée, chocolat et silice. On déduit le poids de la silice employée, et la différence, retranchée elle-même de 10, donne le poids d'eau contenu dans 10 gr. de chocolat.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage des cendres.

1° On pèse 25 gr. de chocolat dans une capsule de platine tarée ;

2° On incinère dans le moufle du laboratoire, en com-

mençant par une température modérée, puis on élève peu à peu la chaleur, et l'on incinère en totalité au rouge vif;

3° On laisse refroidir et l'on pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids des cendres pour 25 gr. de chocolat;

On multiplie par 4 pour ramener le résultat à 100.

III. Dosage du glucose.

Le glucose contenu dans les chocolats peut s'y trouver : 1° normalement, 2° accidentellement (addition frauduleuse, etc.).

Normalement, ils en contiennent, d'après Mr Boussingault, de petites quantités qui, dosées ensemble avec l'amidon, atteignent le chiffre de 1,50 environ o/o.

Accidentellement, ils peuvent en contenir une quantité variable, et proportionnelle à la quantité de sirop de glucose mis en remplacement du sucre.

Pour les calculs et évaluations suivantes, cette faible proportion est négligeable. Mais nous croyons devoir faire la remarque présente pour ne pas, au cas échéant, donner à penser à une addition frauduleuse, alors que l'on doserait un peu de glucose ou d'amidon dans un chocolat normal.

La prise d'essai devra donc varier, selon que l'on présumera ou non d'une grande quantité de glucose ou d'amidon dans le produit.

Pour un chocolat normal, on prendra 50 gr. dans 250 c. c.

Pour un chocolat fabriqué avec du sirop de glucose, on prendra, de la liqueur précédente, 50 c. c. que l'on étendra à 1 litre.

1° Le poids de chocolat pesé sera dissous dans l'eau chaude, puis la dissolution sera introduite dans un ballon jaugé de 250 c. c.;

2° On ajoutera alors de la solution concentrée de sous-acétate de plomb, pour précipiter entièrement les matières étrangères : enfin, on ajoutera un excès de solution de sulfate de soude pour précipiter l'excès de plomb;

3° On formera, à froid, le volume de 250 c. c.;

4° On filtrera;

5° On prélèvera d'autre part 5 c. c. de liqueur de Fehling à l'aide d'une pipette à deux traits. On les introduira dans un tube à essai (20 centimètres de long, 20 m/m de diamètre) et l'on fera bouillir;

6° A l'aide d'une burette graduée, pleine du liquide précédent filtré, on décolorera la liqueur bleue, en opérant identiquement de la façon indiquée précédemment (au chapitre I de la 2e partie, § IV, page 275);

7° On notera avec précaution le volume de liquide employé à la décoloration. On sait qu'il contient 0 gr. 025 de sucre cristallisable, soit en glucose 0,0263;

8° Si la liqueur glucosique était trop concentrée, on recommencerait l'opération en la diluant comme il a été dit plus haut;

9° Une simple proportion indiquera de suite le glucose contenu dans 100 gr. de chocolat.

IV. Dosage du sucre cristallisable.

1° On pèse 20 gr. de chocolat. On fait dissoudre dans de l'eau chaude, et l'on transvase dans un ballon jaugé de verre d'une capacité de 200 centimètres cubes;

2° On ajoute suffisamment de sous-acétate de plomb pour précipiter les matières étrangères, puis un excès de sulfate de soude pour se débarasser du plomb non utilisé;

3° On forme, à froid, le volume de 200, et l'on agite pour rendre homogène. Enfin on filtre;

4° On prélève 100 c. c. de liqueur claire, on y ajoute, dans un ballon de verre de 200 c. c. de capacité environ, 20 c. c. bien exactement mesurés d'acide acétique glacial;

5° On met en digestion au bain-marie pendant 2 heures 1/2, à la température de l'ébullition;

6° On laisse refroidir, on transvase dans un ballon jaugé d'un litre, on y ajoute les eaux de lavage du ballon, et

l'on forme, à froid, le volume indiqué, à l'aide d'eau distillée;

7° On agite pour rendre bien homogène. On emplit, avec ce liquide, une burette graduée, et l'on décolore encore, à l'aide de ce nouveau produit, 5 c. c. exactement mesurés de liqueur de Fehling;

8° Le volume employé à la décoloration contient 0,025 de sucre.

Une proportion directe indique ce que contient un litre de liquide, soit 10 gr. de chocolat.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10. — Du chiffre trouvé il faut déduire le chiffre de glucose pour 100, préalablement multiplié par 0,95. La différence donne le chiffre exact en sucre cristallisable.

V. Dosage de la dextrine.

1° On emploie, pour doser la dextrine, le liquide qui a servi au dosage du glucose (Dosage n° 3);

2° On en mesure exactement 100 c. c. et on y ajoute dans un petit ballon de verre 1 c. c. d'acide sulfurique pur;

3° On met en digestion au bain-marie bouillant pendant deux heures et demie, on laisse refroidir, et, à l'aide d'eau distillée, on reforme le volume exact de 100 c. c.;

4° A l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube pleine de ce liquide on décolore encore, comme ci-dessus, 5 c. c. de liqueur de Fehling;

5° Le volume de liquide employé contient (tout compté en sucre cristallisable) 0 gr. 025 de sucre;

6° On calcule, par une proportion directe, le total de sucre pour les 100 c. c. employés et on ramène à 100 gr. de chocolat normal, par un calcul approprié;

7° On retranche alors : 1° le sucre cristallisable trouvé dans le dosage précédent, puis 2° le glucose réel multiplié par 0,95 (pour le calculer en sucre);

8° La différence indique de suite, pour 100 gr. de chocolat, le sucre cristallisable correspondant à la dextrine.

On multiplie finalement par 0,947 afin de connaître la dextrine réelle.

VI. Dosage de la matière grasse.

1° On pèse 25 gr. de chocolat râpé. On les mélange intimement avec leur volume de sable de Fontainebleau, et l'on introduit le tout dans un filtre placé dans l'allonge d'un appareil à déplacement continu.

Cet appareil a été décrit au sujet de l'analyse des végétaux (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, Dosage VII n° 2 et suivants, page 270);

2° Le ballon de l'appareil contient 250 c. c. environ d'éther sulfurique à 62°;

3° On chauffe l'appareil au bain marie pendant 4 heures environ, pour déplacer la matière grasse;

4° On laisse refroidir et l'on démonte l'appareil;

5° L'éther et la matière grasse qu'il contient en dissolution sont alors dans le ballon de verre;

6° On évapore au bain-marie à 50° environ, pour éviter les pertes. Il est même mieux de laisser l'éther s'évaporer spontanément. Puis on reprend par l'eau bouillante, et l'on transvase le tout dans un vase à précipiter;

7° Le sucre, etc., mélangé à la matière grasse, se dissout dans l'eau chaude; la matière grasse reste au contraire au-dessus, et se fige le plus souvent par le refroidissement, en telle manière qu'il est facile de la séparer;

8° On soutire l'eau chargée de sucre. On réitère l'opération avec de l'eau bouillante, et l'on sépare finalement la matière grasse;

9° Cette dernière est portée à l'étuve, à 100°—110°, dans une capsule tarée bien rigoureusement. Après évaporation de l'eau interposée on laisse refroidir et l'on pèse;

10° Déduction faite du poids de la capsule, on connaît, pour 25 gr. de chocolat, le poids de matière grasse.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

VII. Dosage de l'albumine.

1° On pèse 10 gr. de chocolat rapé. On le mélange intimement avec de la chaux sodée, et l'on introduit le tout dans un tube à combustion, pour y doser l'azote comme il a été déjà indiqué plus haut (Partie 2e, Chapitre I, § I, Dosage n° 3, page 231).

Le chiffre d'azote, pour 10 gr. de chocolat, est multiplié par 6,25, ce qui donne *approximativement* l'albumine.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

Nota. Je dis *approximativement*, car le chocolat contient toujours une certaine quantité de théobromine, alcaloïde naturel azoté, dont 100 parties contiennent 31 d'azote. L'albumine, pour 100, n'en contient que 16. Cependant, pour une analyse industrielle, l'approximation est souvent négligeable.

VIII. Évaluation du sirop de glucose entré dans la confection du produit.

Lorsque la proportion du glucose et de l'amidon, pour 100, donne un total de plus de 2 o/o, on peut présumer que le chocolat n'a pas été fabriqué avec du cacao et du sucre cristallisable, à l'exclusion de toute autre substance.

On pourra évaluer le sirop de glucose ajouté, en se basant sur la constance de composition des sirops commerciaux.

A cet effet, négligeant le glucose normal contenu dans le chocolat, on multipliera par 3,39 le chiffre représentant le glucose total. Le produit représentera, pour 100 gr. de chocolat, le sirop de glucose à 36° B. employé.

IX. Évaluation du sucre cristallisable employé à la confection du produit.

Le sucre cristillisable dosé est exactement celui qui a été introduit dans le produit pour sa fabrication. En effet, la cuisson ne se faisant pas en présence de substances acides, il n'y a pas à craindre d'inversion partielle.

X. Évaluation de la farine ou fécule ajoutée frauduleusement.

1° Si l'on a reconnu précédemment une addition de sirop de glucose, on en multiplie la quantité trouvée o/o par 0,303. Le chiffre trouvé finalement est égal à la dextrine apportée par le sirop;

2° Retranchant ce chiffre de la dextrine totale (Dosage n° V), la différence fournit la dextrine apportée par la farine ou fécule.

Nota. Je dis dextrine, peut-être improprement, je devrais dire *fécule réelle*, mais la dextrine et la fécule ont la même composition chimique. De plus, le chiffre évalué est trop faible, car la fécule ou farine contient toujours environ 12 o/o d'eau, ce dont le calcul indiqué ne tient pas compte.

§ III. Analyse des miels.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Silice sèche précipitée, pulvérulente.
2. Alcool à 90°.
3. Liqueur de Fehling titrée (Partie 2e, Chap. I, § IV, page 261).
4. Acide sulfurique pur.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Glucose.
III. Dextrine.

Remarques. I. Un miel normal doit se dissoudre en totalité dans l'eau bouillante sans laisser de résidu insoluble.

II. La dextrine peut se trouver à l'état normal dans certains miels Cela provient de ce que les abeilles peuvent être nourries, en hiver, avec des sirops de glucose. Or, dans ces conditions, les abeilles fabriquent le miel sans séparer, l'un de l'autre, le glucose et la dextrine non transformée. D'où miel normal contenant de la dextrine.

C'est ce qui arrive fréquemment au miel de la Villette.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de miel. On y ajoute un peu d'eau tiède pour le dissoudre;

2° On incorpore le tout dans 2 gr. ou 2 gr. 5 *exactement pesés* de silice précipitée pure; on opère le mélange, à l'aide d'un peu d'alool à 90°, dans une capsule de porcelaine tarée;

3° On porte à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids;

4° La différence constatée entre le poids final, diminuée de la tare de la capsule et du poids de la silice employée, donne la matière sèche pour 10 gr. et, par différence avec 10, l'eau évaporée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage du glucose.

1° On pèse 5 gr. de miel qu'on fait dissoudre dans l'eau tiède. On transvase dans un ballon gradué d'un litre et l'on forme à froid, avec les eaux de lavage, le volume indiqué ;

2° On mesure 5 c. c. de liqueur de Fehling, à l'aide d'une pipette à deux traits, on les introduit dans un tube d'essai (20 centimètres de longueur, 20 $^{m}/_{m}$ de diamètre), et l'on décolore à l'ébullition avec les précautions sus-indiquées (page 275) au moyen de la liqueur sucrée dont on a, au préalable, rempli une burette graduée en dixièmes de centimètre cube.

Le volume de liqueur employé contient 0,0263 de glucose. Une simple proportion directe fait connaître ce que contient un litre de liquide, soit 5 gr. de miel.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage de la dextrine.

1° On pèse 5 gr. de miel. On les introduit sans perte, avec un peu d'eau, dans un petit ballon de verre; on y ajoute

1 c. c. d'acide sulfurique pur, et l'on met en digestion au bain-marie bouillant pendant deux heures et demie ;

2° On laisse refroidir. On transvase dans un ballon d'un litre jaugé, et l'on forme, avec de l'eau distillée froide, le volume indiqué ;

3° On mesure encore 5 c. c. de liqueur de Fehling, que l'on décolore avec le liquide sucré comme dans l'opération précédente ;

4° Le volume de liquide employé contient 0,025 de sucre cristallisable, correspondant à la dextrine et au glucose. On calcule par une proportion directe ce que 1000 c. c. de liquide, soit 5 gr. de miel, contiendraient de cette substance;

5° On ramène à 100 gr. de miel en multipliant par 20;

6° On calcule alors le sucre cristallisable qui correspond au glucose dosé pour 100 de miel, en le multipliant par 0,95;

7° On retranche le produit trouvé du chiffre obtenu au n° 5 de ce dosage ;

8° La différence est égale au sucre cristallisable (pour 100 de miel) qui correspond à la dextrine.

On multiplie finalement par 0,947. Le produit donne la dextrine pour 100 de miel.

§ IV. Analyse des glycérines.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide sulfurique pur. — Acide nitrique pur et fumant.
2. Oxalate d'ammoniaque (solution concentrée).
3. Ammoniaque pure ;
4. Liqueur titrée d'argent $\frac{N}{10}$ (Voir Partie 1re, Chap. I, § II, page 22.).
5. Solution de chromate jaune de potasse, neutre.
6. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique.

On l'obtient en diluant 10 c. c. de liqueur normale (voir page 38) avec de l'eau distillée, de manière à former exactement 100 c. c.

CORPS A DOSER.

I. Cendres.
II. Chlore.
III. Alcali.
IV. Glycérine.
V. Chaux.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage des cendres.

1° On tare une capsule de platine. On pèse dans cette capsule 50 gr. de glycérine;

2° On évapore au bain de sable, et lorsque tout danger de projections est écarté, on calcine dans le moufle du laboratoire;

3° On laisse refroidir et l'on pèse;

4° On déduit du poids total la tare de la capsule, et l'on ramène à 100 en multipliant par 2.

II. Dosage du chlore.

1° Les cendres obtenues dans le dosage précédent sont dissoutes dans de l'eau distillée;

2° On filtre, s'il en est besoin. On lave le filtre avec de l'eau bouillante, et tous les liquides provenant de cette opération sont réunis et amenés à un volume de 100 c. c.;

3° On prélève 50 c. c. de ce liquide, rendu bien homogène par l'agitation, puis on les introduit dans un vase à titrer;

4° On teinte le liquide à l'aide de quelques gouttes de chromate jaune de potasse;

5° On emplit une burette graduée avec de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'argent, *bien neutre*;

6° On verse de cette liqueur dans la dissolution à essayer jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte rouge de sang permanente;

7° Le volume de liqueur titrée employé, multiplié par 0,003546, fournit le chlore contenu dans les 50 c. c. de solution, soit dans 25 gr. de glycérine.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 4.

III. Dosage des alcalis.

1° Les 50 c. c. de dissolution (voir dosage précédent, nos 2 et 3) qui restent encore sont additionnés, dans un vase à titrer, de tournesol sensible, en quantité suffisante pour les colorer;

2° A l'aide d'une burette graduée, on verse dans ce liquide de la liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique;

3° Après virage de la couleur à la teinte rouge *pelure d'oignon*, on multiplie le volume de liqueur acide employé par 0,004711.

On obtient ainsi, pour 25 gr. de glycérine, la teneur en alcali (calculé en potasse anhydre);

4° On ramène à 100 gr. de glycérine en multipliant par 4 (1).

IV. Dosage de la glycérine.

1° On prépare un mélange de 1 partie d'acide azotique pur et fumant et 2 parties d'acide sulfurique pur, à 66°;

2° On laisse refroidir le mélange dans un vase placé sous une cloche, près d'une capsule, contenant de la chaux vive (air sec);

3° On pèse 250 gr. du mélange froid dans un verre cylindrique d'une contenance de 330 c. c.;

4° On pèse d'autre part dans un verre léger, taré exactement, muni d'un bec, 30 gr. de la glycérine à essayer;

5° On place un bon thermomètre dans le verre cylindrique contenant le mélange acide; puis, tenant de la main

(1) On peut aussi procéder à un essai alcalimétrique par reste, ce qui est préférable si la cendre contient trop de carbonates.

droite ce verre cylindrique, et de la main gauche le verre contenant la glycérine pesée, *on verse cette dernière goutte à goutte dans l'acide*, en opérant au-dessus d'une cuve pleine d'eau froide, et en plongeant souvent le verre cylindrique dans l'eau, pour le refroidir. On observe souvent la hauteur du mercure dans le thermomètre *qui ne doit pas marquer plus de* 25° *centigrades pendant la durée des opérations*.

S'il se dégageait des vapeurs rouges, il faudrait laisser tomber tout au fond de la cuve d'eau et recommencer, afin de ne pas s'exposer à une explosion, car le corps blanc formé n'est autre chose que la nitroglycérine, corps actif de la dynamite;

6° Lorsque toute la glycérine est transformée, on pèse le verre qui la contenait, afin de constater exactement le poids de substance utilisée, car il est impossible de n'en pas laisser autour des parois du verre;

7° On verse doucement le mélange d'acide et de nitroglycérine dans un vase de terre, ou un sceau de verre de deux litres et demi, contenant de l'eau. On a soin de n'ajouter le liquide que par très petites portions, afin de ne pas élever la température; car l'acide azotique, même dilué, provoquerait en partie la décomposition de la nitroglycérine;

8° On lave alors la nitroglycérine dans une éprouvette, au fond de laquelle arrive, par un tube de verre, un filet d'eau;

9° Après trois heures de lavage, on laisse déposer. On décante le tout dans un tube gradué en dixièmes de centimètres cubes, et muni d'un entonnoir à son extrémité;

10° On lit le volume de nitroglycérine déposé. On le divise par 2. Le quotient indique la glycérine contenue dans le produit employé.

Une proportion permet de ramener le calcul à 100 gr. de substance.

V. Dosage de la chaux.

1° On pèse 30 gr. de glycérine. On y ajoute un peu d'eau et d'ammoniaque et l'on fait bouillir dans un petit ballon de verre;

2° On ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque en solution, et l'on porte à l'ébullition;

3° On filtre, on lave à l'eau bouillante, et l'on fait égoutter le filtre;

4° On calcine dans une capsule de platine tarée exactement, à la température du rouge sombre, afin de ne pas décomposer le carbonate qui se forme;

5° On laisse refroidir et l'on pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, le poids de carbonate de chaux pesé est multiplié par 0,56. Le produit indique de suite la chaux pour 30 gr. de glycérine.

On ramène à 100 gr. au moyen d'un calcul approprié (proportion directe).

CHAPITRE CINQUIÈME.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES.

SOMMAIRE : I. ANALYSE DES VINS. II. ANALYSE DES BIÈRES. III. ANALYSE DES LIQUEURS.

---

§ I. Analyse des vins.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur titrée de soude caustique normale décime (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).
2. Papier de tournesol sensible.
3. Silice précipitée sèche, récemment calcinée.
4. Paraffine (bain de).
5. Potasse caustique.
6. Liqueur de Fehling titrée (Voir Partie 2de, Chap, I, § IV, page 261).
7. Liqueur de protochlorure d'étain faible (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § III, page 42).

8. Mélange éthéro-alcoolique (Voir Partie 1re, Livre 2e, Chap. II, § VIII, page 84).

9. Teinture de curcuma (obtenue par macération de la racine de curcuma moulu dans l'alcool à 90°, et filtration).

10. Solutions concentrées :

1° de chlorure de baryum ;

2° d'oxalate d'ammoniaque.

11. Ammoniaque pure. Acide chlorhydrique pur.

12. Alcool amylique pur. — Soie en fils ou en rubans sans teinture (blanche).

13. Liqueur titrée de chlorure de baryum.

Préparation : 1° On pèse 4 gr. 781 de chlorure de baryum pur et cristallisé ;

2° On fait dissoudre dans un ballon gradué d'un litre à l'aide d'un peu d'eau tiède. On y ajoute 5 c. c. d'acide chlorhydrique pur ;

3° On forme un litre à + 15° centigrades, et l'on agite pour rendre homogène.

14. Cordes à violon en boyau non huilé, dites ré à violon.

CORPS A DOSER.

I. Densité.
II. Acidité.
III. Extrait sec.
IV. Alcool.
V. Glucose.
VI. Bitartrate de potassium.
VII. Acide tartrique libre.
VIII. Cendres.
IX. Glycérine.
X. Acide sulfurique.
XI. Chaux.
XII. Recherche de la fuchsine (ou des matières colorantes dérivées du goudron).
XIII. Essai du plâtrage (rapide).

XIV. Matières astringentes et colorantes.
XV. Conclusions.

MARCHE DE L'ANALYSE.

Nota. Les dosages sont ramenés non pas à 100 gr. de vin, mai bien à 1000 c. c.

I. Détermination de la densité.

Fig. 26.

1° On emplit un flacon à densité (fig. 26) du vin à essayer;

2° Après avoir essuyé le flacon avec du papier buvard, on le pèse;

3° On le vide et on le remplit d'eau distillée;

4° On pèse à nouveau, et l'on divise le premier poids par le second. Le quotient représente la densité du vin.

II. Dosage de l'acidité.

1° On mesure 200 c. c. de vin;

2° Au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, on verse goutte à goutte de la liqueur de soude normale décime; on observe au moyen d'une bandelette de papier de tournesol sensible, qu'on touche avec l'agitateur, les progrès de la neutralisation, en marquant le volume de liquide employé, à chaque touche d'essai;

3° Lorsque la liqueur est neutralisée et que les touches deviennent franchement alcalines, on choisit la teinte qui semble la plus exacte comme neutralité; on multiplie alors le volume de soude correspondant (et qu'on a noté comme il a été dit) par 0,0051. Le produit égale l'acidité (acétique) correspondante pour les 200 c. c. de vin essayé (1);

4° On ramène à 1 litre en multipliant par 5.

(1) On connaît ainsi l'acide acétique anhydre; en multipliant par 0,006, on aurait l'acide acétique cristallisable.

III. Dosage de l'extrait sec.

1° On pèse exactement dans une capsule de porcelaine 2 gr. ou 2 gr. 5 de silice sèche pulvérulente, récemment calcinée ;

2° On y incorpore peu à peu 100 c. c. de vin, exactement mesurés, à l'aide, si besoin est, d'un peu d'alcool ;

3° On met à l'étuve à 100°—110°, jusqu'à ce que la masse soit devenue friable ;

4° On tare alors exactement un petit ballon bien sec, muni d'un bouchon de liége attaché à l'aide d'un gros fil, et faisant partie de la tare ;

5° On y introduit, *sans perte*, la matière contenue dans la capsule de porcelaine ;

6° On adapte alors au col du flacon un bouchon de caoutchouc, livrant passage à un tube de verre que l'on fait communiquer avec une trompe à vide (Kœrting, par exemple);

7° Le ballon, pendant que la trompe fonctionne, est plongé dans un bain de paraffine fondue, maintenu à 80°-90° (pas plus) ;

8° Après deux heures de fonctionnement, on arrête l'opération et l'on démonte l'appareil : on a soin de le fermer de suite avec le bouchon de liége ménagé à cet effet;

9° On pèse. Déduction faite de la tare du ballon et du poids de la silice, la différence indique, pour 100 c. c. de vin, le poids d'extrait.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 10.

IV. Dosage de l'alcool.

1° On mesure 200 c. c. de vin dans un ballon de verre de 350 c. c. de capacité ;

2° On en sature l'acidité par quelques gouttes d'une dissolution de soude caustique, étendue d'eau ;

3° On adapte au col du ballon un bouchon de caoutchouc percé d'un trou livrant passage à un tube de verre, relié à un serpentin, refroidi par un courant d'eau froide ;

4° On distille la moitié environ du vin et l'on recueille le produit dans une éprouvette à pied, dont l'ouverture est appuyée contre le fond du serpentin, afin d'éviter l'évaporation de l'alcool;

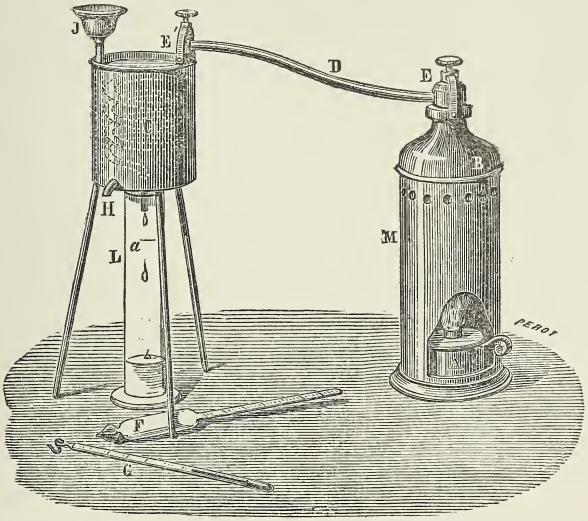


Fig. 27. — *Alambic de Salleron* (1).

5° On arrête la distillation quand on est arrivé au point sus-indiqué, puis on complète le volume primitif de 200 c. c. à l'aide d'une addition d'eau distillée;

6° Au moyen d'un alcoomètre spécial, dont les indications sont concordantes avec l'alcoomètre de Gay Lussac (2), on prend la densité du liquide. On prend également la température à l'aide d'un bon thermomètre.

La table donnée plus loin (p. 362 et 363) indique de suite la teneur en alcool du liquide essayé.

(1) Wiesnegg Constr, 64, Rue Gay-Lussac, Paris.

(2) Instruments construits spécialement pour cet usage, et que l'on appelle communément densimètres de Salleron pour l'essai des vins.

TABLEAU

pour la richesse alcoolique centésimale des liquides spiritueux essayés au moyen de la distillation.

INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE.

INDICATIONS DU THERMOMÈTRE.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	INDICATIONS DU THERMOMÈTRE.
10	1,4	2,4	3,4	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,6	11,7	12,7	13,8	14.9	16,0	10
11	1,3	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,5	11,6	12,6	13,6	14,7	15,8	11
12	1,2	2,3	3,3	4.3	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10,4	11,5	12,5	13,5	14,6	15,6	12
13	1,2	2,2	3,2	4.2	5,2	6,2	7,2	8,2	9,2	10,3	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	13
14	1,1	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,2	11.2	12,2	13,2	14,2	15,2	14
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	15
16	0,9	1,9	2,9	3,9	4,9	5,9	6.9	7.9	8,9	9,9	10.9	11.9	12,9	13,9	14.9	16
17	0,8	1,8	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11 7	12,7	13,7	14,7	17
18	0,7	1,7	2,7	3,7	4.7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7	10,7	11,6	12,5	13,5	14,5	18
19	0,6	1,6	2,6	3,6	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,4	12,4	13,3	14,3	19
20	0,5	1,5	3,4	3.4	4 4	5,4	6,4	7,3	8,3	9,3	10,3	11,2	12,2	13,1	14,0	20
21	0,4	1,4	2,3	3,3	4,3	5,2	6.2	7,1	8,1	9,1	10,1	11,0	11,9	12,8	13,7	21
22	0,3	1,3	2.2	3,2	4,1	5,1	6,1	7,0	7,9	8,9	9,9	10,8	11.7	12,6	13,5	22
23	0,1	1,1	2,1	3,1	4,0	4,9	5,9	6,8	7,8	8.7	9.7	10,6	11,5	12,4	13.3	23
24	0,0	1,0	1,9	2,9	3,8	4,8	5,8	6,7	7.6	8,5	9,5	10,4	11,3	12,2	13,1	24
25	0.0	0,8	1,7	2,7	3,6	4,6	5,5	6,5	7.4	8,3	9,3	10,2	11,1	12,0	12,8	25
26	0,0	0,7	1,6	2,6	3,5	4,4	5.4	6,3	7,2	8,1	9,0	9,9	10,8	11,7	12,6	26
27	0,0	0,5	1,5	2.4	3,3	4,3	5,2	6,1	7,0	7,9	8,8	9,7	10,6	11,5	12,3	27
28	0,0	0,1	1,3	2,2	3,1	4,1	5,0	5,9	6,8	7.7	8,6	9,5	10,3	11,2	12,0	28
29	0,0	0,1	1,1	2,0	2,9	3,9	4,8	5,7	6,6	7,5	8.4	9.2	10,1	11,0	11,7	29
30	0,0	0,0	0,9	1,9	2,8	3,7	4,6	5,5	6,4	7,3	8,1	9,0	9,8	10,7	11,5	30

INDICATIONS DU THERMOMÈTRE.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	INDICATIONS DU THERMOMÈTRE.
10	17,0	18,1	19,2	20,2	21,3	22,4	23,5	24,6	25,8	26,9	28,0	29,1	30,1	31,1	32,1	10
11	16,8	17,9	19,0	20,0	21,0	22,1	23,2	24,3	25,4	26,5	27,7	28,7	29,7	30,7	31,7	11
12	16,6	17,6	18,7	19,7	20,7	21,8	22,9	24,0	25,1	26,1	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2	12
13	16,4	17,4	18,5	19,5	20,5	21,5	22,6	23,7	24,7	25,7	26,8	27,8	28.8	29,8	30,8	13
14	16,2	17,2	18,2	19,2	20,2	21,2	22,3	23,3	24,3	25,3	26,4	27.4	28,4	29,4	30,4	14
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	15
16	15,9	16,9	17,8	18,7	19.7	20,7	21,7	22,7	23,7	24,7	25,7	26,6	27,6	28,6	29.6	16
17	15,6	16,6	17,5	18,4	19.4	20.4	21,4	22.4	23,4	24,4	25,4	26,3	27.3	28,2	29.2	17
18	15,4	16,3	17,3	18,2	19,1	20,1	21,1	22,0	23,0	24,0	25,0	25,9	26.9	27,8	28,8	18
19	15,2	16,1	17.0	17,9	18,8	19,8	20,8	21,7	22,7	23,6	24,6	25,5	26,4	27,3	28,3	19
20	14,9	15,8	16,7	17,6	18,5	19.5	20.5	21,4	22,4	23,3	24,3	25,2	26,1	27,0	27,9	20
21	14,6	15,5	16,4	17,3	18,2	19,1	20.1	21,1	22,1	22,9	23.9	24,8	25,6	26,6	27,5	21
22	14,4	15,3	16,2	17,0	17,9	18,8	19,8	20,7	21,6	22,5	23,5	24,3	25,2	26,2	27,1	22
23	14,1	15,0	15.9	16,7	17,6	18,5	19,4	20,3	21,3	22,2	23,1	24,0	24,9	25,8	26.7	23
24	13,9	14,8	15,7	16,5	17,4	18,2	19,1	20,0	21,0	21,8	22,7	23,6	24,5	25,4	26,3	24
25	13,6	14,5	15,4	16,2	17,1	17,9	18,8	19,7	20,6	21,5	22,4	23,2	24,2	25,1	26,0	25
26	13,4	14,2	15,1	15,9	16,7	17,6	18,5	19,4	20,3	21,2	22,1	22,9	23.8	24,7	25,6	26
27	13,1	13.9	14,8	15,0	16.4	17,3	18,2	19,1	20,0	20,8	21,7	22,6	23,5	24,3	25,2	27
28	12,8	13,6	14,4	15,2	16,0	16,9	17,9	18,8	19,6	20,5	21,4	22.2	23.1	23,9	24,8	28
29	12,5	13,3	14,1	14,9	15,7	16,6	17,5	18,4	19,3	20,2	21,0	21.8	22,7	23,6	24.4	29
30	12,3	13,0	13,0	14,6	15,4	16,3	17,2	18,1	19,0	19,8	20,7	21,5	22,4	23,2	24,0	30

V. Dosage du glucose.

1° On agite 250 c. c. de vin avec 20 gr. de noir animal en poudre fine ;

2° On filtre, et l'on mesure exactement 100 c. c. de vin décoloré, que l'on additionne, dans un petit ballon de verre, d'un excès de liqueur de Fehling ;

3° On fait bouillir. On passe sur un tout petit filtre, et on lave avec soin le cuivre réduit qui reste dessus ;

4° On redissout alors ce cuivre sur le filtre même, placé maintenant au-dessus d'un petit ballon de verre, à l'aide d'acide chlorhydrique pur et d'un peu d'eau (1/5 d'eau, 4/5 d'acide) ;

5° On lave le filtre à l'eau bouillante, et l'on porte la nouvelle dissolution à l'ébullition ;

6° A l'aide de la liqueur de protochlorure d'étain faible, contenue dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, on décolore cette liqueur verte ;

7° On fait bouillir d'autre part 5 c. c. de liqueur de Fehling mesurée à l'aide d'une pipette à deux traits, dans un ballon de verre, avec un excès d'acide chlorhydrique et on les décolore encore de la même façon à l'aide de la même liqueur de protochlorure ;

8° On sait alors que le volume de protochlorure employé pour décolorer la liqueur de Fehling correspond à 0 gr. 0263 de glucose réel ; une simple proportion directe permet de calculer le glucose contenu dans les 100 c. c. de vin employé. En effet

$$\frac{A}{0{,}0263} = \frac{B}{x} \quad \text{soit } x = \frac{0{,}0263 \times B}{A}$$

A représente le volume de protochlorure d'étain employé pour décolorer les 5 c. c. de liqueur de Fehling, B représente le volume de cette même liqueur employé pour décolorer la dissolution du cuivre réduit par le glucose des 100 c. c. de vin employé.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 10.

VI. Dosage du bitartrate de potassium.

1° On mesure 200 c. c. de vin normal. On les évapore dans un petit ballon de verre, de manière à les réduire à 50 c. c. environ ;

2° On laisse refroidir, et l'on ajoute 300 c. c. environ d'un mélange à parties égales d'alcool à 90° et d'éther à 62° ;

3° Après 24 heures de digestion, on filtre. Le bitartrate de potassium est resté insoluble et séparé par la filtration ;

4° On lave une ou deux fois avec le mélange alcoolo-éthéré ;

5° Alors on place l'entonnoir qui contient le filtre sur un vase à titrer, et l'on fait dissoudre, à l'aide d'eau bouillante, tout le bitartrate adhérent au filtre ;

6° On ajoute deux ou trois gouttes de teinture de curcuma au liquide incolore ;

7° A l'aide de soude caustique $\frac{N}{10}$ on procède au titrage de la dissolution en versant de la liqueur contenue dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à ce que la liqueur brunisse sous l'influence du curcuma que l'on a ajouté ;

8° Le volume de soude employé, multiplié par 0,018811, donne un produit égal au bitartrate de potassium contenu dans l'essai, soit 200 c. c. de vin.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 5.

VII. Dosage de l'acide tartrique libre.

1° On mesure 500 c. c. de vin. On en sépare 250 c. c. (exactement mesurés) et on les neutralise *exactement* à l'aide de potasse caustique (ne pas employer la soude) ;

2° On mélange alors les 250 c. c. neutralisés avec les 250 autres, et l'on réduit le tout, par l'ébullition, à environ 60 ou 75 c. c. ;

3° On y ajoute alors, après refroidissement, 300 c. c. d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther à 62° et on laisse en repos pendant 24 heures ;

4° On filtre le bitartrate formé, et l'on opère par la suite absolument comme dans le dosage précédent, nos 4, 5, 6, 7 et 8; on multiplie finalement, non par 5, comme plus haut, mais bien par 2 (car on a employé 500 c. c. de liquide);

5° Le bitartrate total est alors diminué du bitartrate préexistant, dosé dans l'opération précédente, et le reste, multiplié par 0,35, fournit l'acide tartrique libre pour 1 litre de vin.

VIII. Dosage des cendres.

1° On mesure exactement 1000 c. c. de vin.

On les réduit par l'évaporation à 50 c. c. environ, en chauffant sur un bain de sable;

3° On transvase alors le liquide évaporé dans une capsule de platine tarée et l'on évapore à sec;

4° Enfin on calcine au rouge sombre pour ne pas décomposer les carbonates, on laisse refroidir et l'on pèse;

5° Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids des cendres pour 1 litre de vin.

Nota. On conserve ces cendres pour les dosages suivants.

IX. Dosage de la glycérine.

1° On mesure 250 c. c. de vin dans une grande capsule de platine;

2° On y ajoute de l'eau de baryte concentrée, de façon à obtenir une alcalinité d'autant plus grande que la quantité de glucose a été reconnue plus forte: la raison est que le glucose et le sucre, à l'état de sucrate de baryte ou de glucosate, sont insolubles dans les liquides employés postérieurement: le sucre et le glucose sont solubles, en grande partie; au reste, un bon excès de baryte ne nuit en aucune façon;

3° On évapore le tout au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse;

4° On ajoute alors un peu de silice sèche pulvérulente (sans la peser) pour empêcher la matière de trop adhérer à la capsule;

5° On ajoute alors au tout 100 c. c. d'alcool absolu et l'on fait bouillir au bain-marie ;

6° On retire du feu et l'on détache la matière à l'aide d'un fil de platine ;

7° Après refroidissement, on ajoute 100 c. c. d'éther absolu. On attend que le liquide soit complètement éclairci, et l'on filtre par décantation, car la matière en suspension dans le liquide boucherait les pores du filtre, et l'on ne pourrait plus rien faire de satisfaisant ;

8° On reprend encore une seconde fois la matière par l'alcool et l'éther absolu, car la glycérine offre quelque difficulté à se dissoudre ;

9° Le liquide est finalement évaporé à froid dans une capsule de platine tarée. On place à cet effet la capsule sous une cloche de verre tubulée dans laquelle on fait peu à peu le vide, à l'aide d'une trompe, en ayant soin de ne pas aspirer trop rapidement pour éviter les projections ;

10° On termine l'évaporation dans le vide le plus complet possible, et l'on pèse ;

11° Déduction faite du poids de la capsule, on connaît, pour 250 c. c. de vin, la glycérine existante.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 4.

On fera bien, après le dosage, de dissoudre la glycérine pesée dans un peu d'eau, 100 c. c. par exemple, et d'en prendre 50 c. c. pour y rechercher le glucose (en opérant absolument comme au dosage n° 5), et 50 c. c. pour doser les cendres. On ramènerait à 1000 c. c. au cas où l'on rencontrerait ces substances (ce qui ne doit pas être si le dosage est bien fait), et l'on déduirait la teneur trouvée de la glycérine calculée plus haut.

X. Dosage de l'acide sulfurique.

1° Les cendres pesées du dosage n° VIII, et que l'on a soin de conserver, sont reprises par un peu d'acide chlorhydrique qui les dissout, et transvasées dans un ballon jaugé de 100 c. c. On forme ce volume à froid avec de l'eau distillée et l'on agite pour rendre homogène la masse du liquide ;

2° On prélève 50 c. c. correspondants à 1/2 litre de vin pour doser l'acide sulfurique, et l'on en réserve autant pour doser la chaux;

3° La partie réservée au dosage de l'acide sulfurique est portée à l'ébullition dans un petit ballon de verre avec un excès d'acide chlorydrique pur;

4° On y ajoute alors un excès de solution concentrée de chlorure de baryum;

5° On filtre le précipité sur un filtre de papier Berzélius et on lave à l'eau distillée bouillante;

6° On laisse égoutter le filtre quand l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfurique, ce qui indique que le sel de baryte non utilisé est bien éliminé;

7° On calcine dans une capsule de platine bien tarée, à la température du rouge blanc;

8° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare, le poids de sulfate trouvé, multiplié par 0,3433, donne un produit égal à l'acide sulfurique contenu dans un demi-litre de vin.

On multiplie par 2 pour rapporter à 1000 c. c.

XI. Dosage de la Chaux.

1° On sature avec de l'ammoniaque pure les 50 c. c. de liquide restants de la dissolution des cendres (Voir Dosage X, n° 2);

2° On filtre, si besoin est, et on lave à l'eau distillée le filtre sur lequel on a jeté le liquide saturé;

3° On fait bouillir la solution ainsi traitée, qui doit être limpide, et on y ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque en dissolution;

4° Alors la chaux se trouve précipitée. On recueille l'oxalate formé, on lave le filtre, et l'on fait égoutter;

5° On calcine dans une capsule de platine tarée au préalable : la calcination se fait au rouge sombre, afin de transformer l'oxalate en carbonate sans enlever l'acide de ce dernier sel une fois formé;

6° On pèse après refroidissement complet. On déduit le poids de la capsule, et la différence, multipliée par 0,56, indique la chaux contenue dans les 500 c. c. de vin correspondants à la prise d'essai.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 2.

XII. Recherche de la Fuchsine ou des dérivés du goudron de Houille.

1° On évapore 200 c. c. de vin, de façon à les réduire à quelques centimètres cubes, puis on laisse refroidir;

2° On y ajoute alors de la potasse caustique de façon à rendre la liqueur *très alcaline*, puis on agite à plusieurs reprises avec 10 c. c. d'alcool amylique ou d'éther acétique;

3° On soutire chaque fois l'alcool amylique ou l'éther acétique employé à l'aide d'une pipette effilée, et ces liquides, réunis, sont évaporés au bain-marie en présence d'un peu de ruban de soie, d'un mouchet de soie ou de laine blanche;

4° S'il existe de la fuchsine ou des substances colorantes dérivées du goudron, la soie (ou la laine) prendra une belle couleur rouge que les lavages à l'eau ne lui enlèveront pas.

Mais il est à remarquer que les fuchsines acides (sulfo conjugués d'aniline) ne peuvent être décelées par ce procédé. Il faut avoir recours à un second essai, que nous allons décrire, et qui à son tour ne permet pas de mettre en évidence la fuchsine ordinaire. Voici comment on procède :

1° Dans un tube à essai on introduit 10 c. c. de vin;

2° On ajoute 10 gr. de peroxyde de fer hydraté à 90 o/o d'eau;

3° On agite pendant quelques instants et l'on fait bouillir, puis on filtre. Si la liqueur filtrée est encore rouge, on peut être assuré de la présence de la fuchsine acide. L'ammoniaque dans le liquide filtré, si celui-ci est rouge, ne doit pas donner de coloration verte; s'il s'en produit une, elle est dûe à l'œnoline du vin qui n'a pas été entièrement précipitée par le traitement indiqué. — La liqueur est décolorée ou du moins ne possède que la couleur jaunâtre, si les sulfo-conjugués d'aniline n'y ont pas été introduits frauduleusement. En

d'autres termes, l'oxyde de fer décolore les vins naturels ou additionnés de fuchsine, mais ne décolore pas les fuchsines acides (rouge de Bordeaux, etc., etc.).

XIII. Essai du Platrage (rapide).

Nota. Les ministères de la guerre et du commerce n'acceptent pas comme trop plâtrés les vins qui contiennent une quantité plus grande que celle qui correspond à 2 gr. de sulfate de potasse par litre de vin.

1° A l'effet de savoir rapidement si le vin à essayer dépasse la limite fixée, on mesure exactement 10 c. c. de liqueur titrée de chlorure de baryum préparée comme il est dit au commencement de ce chapitre, et on les introduit dans 20 c. c. de vin avec 10 c. c. d'acide chlorhydrique pur ;

2° On agite le mélange, et l'on filtre. La liqueur filtrée ne doit plus précipiter par le chlorure de baryum.

XIV. Dosage des matières astringentes et colorantes.

1° On prélève 100 c. c. de vin, qu'on additionne d'un peu d'eau, si le vin est très chargé ;

2° On réunit en faisceau quatre à cinq cordes à violon dites *ré*, en boyau, non polies à l'huile : on prélève 2 gr. pour y doser l'eau par perte de poids à l'étuve à 100° ;

3° On prélève alors 4 ou 5 gr. des cordes normales dans lesquelles on a dosé l'eau, et l'on pèse exactement ;

4° On les fait tremper dans l'eau distillée afin de les gonfler, pendant quatre ou cinq heures. — On les détord à la main ;

5° On les plonge dans le vin à analyser, et on laisse en contact pendant 36 ou 48 heures, jusqu'à décoloration du vin (le perchlorure de fer ne doit plus produire de réaction dans le vin, après ce traitement) ;

6° On lave ces cordes à deux ou trois reprises, puis on sèche à 35°—40° les cordes teintes et tannées ;

7° Finalement on les place dans un petit tube fermé à l'éméri et taré avec exactitude, puis on termine la dessication

à l'étuve à 100°. L'étuve ne doit pas monter à plus de 102°;

8° La comparaison entre les poids, d'une part, de la corde ramenée par le calcul à l'état sec, que l'on a mise en œuvre, et de l'autre, de cette corde tannée, colorée et sechée, donne les proportions de l'œnotannin et matières colorantes pour les 100 c. c. de vin essayé.

On multiplie par 10, pour ramener à 1000 c. c. (1).

XV. Conclusions.

Le platrage, lorsque l'on fait l'analyse complète, apparaît avec évidence, si l'on compare le taux des cendres avec celui de l'acide sulfurique multiplié par 2,17, autrement dit calculé en sulfate de potasse.

En effet, le vin normal, non plâtré, contient en moyenne 10 o/o de sulfate de potasse du poids total des cendres. La proportion, dans les vins platrés va jusqu'à 75 o/o du poids des cendres, en moyenne. D'après divers auteurs on a obtenu :

Cendres	1,980	Sulfate de potasse	1,240
dito	4,490	dito	3,296
dito	10,140	dito	7,855
Moyennes	16,574		12,391

Soit 74,7 de sulfate de potasse o/o de cendres.

Le tartrate de potasse, dans les vins plâtrés, est également faible, surtout lorsque l'alcool est en grande quantité.

Le mouillage se peut traduire par le rapport qui existe entre la proportion de glycérine et d'alcool.

En effet, M. Pasteur a démontré qu'en moyenne et comme limite, 14 d'alcool correspondaient à 1 gr. de glycérine car le glucose contenu dans le vin doux se dédouble, en fermentant, en alcool et acide carbonique pour une grande partie, mais en glycérine et acide succinique, pour une faible portion.

En multipliant donc par 14 la glycérine dosée, on doit trouver, dans les vins naturels, un chiffre très rapproché de

(1) Cette élégante méthode est due à Mr Aimé Girard (du Conservatoire).

la quantité d'alcool dosé. Sinon on peut conclure soit à une addition d'eau et d'alcool, soit à une addition d'alcool, autrement dit au mouillage ou au vinage.

La proportion de glucose permet de conclure à la fermentation entière ou partielle du vin, car dans les vins fermentés la proportion de glucose est faible.

Il est en usage, depuis un certain temps déja, parmi les experts spécialistes désignés pour l'étude des vins, d'examiner le rapport qui existe entre l'alcool et l'extrait sec.

On admet généralement que l'alcool pour cent, multiplié par 2, doit égaler l'extrait sec par litre, avec une certaine tolérance en plus ou en moins.

Un vin qui, par exemple, donne 10 o/o d'alcool, doit fournir dans les environs de 20 gr. par litre d'extrait sec (1).

On nous saura gré de publier ici trois analyses commerciales de vins avec les conclusions des experts.

	VIN DE LAROQUETTE. (Gironde)	VIN DU CHALET AUGUIEZ. (Gironde)	VIN DU CHATEAU S^{t} PIERRE. (Gironde)
Alcool	10,25	10,40	9,800
Extrait	1,90	2,10	2,110
Cendres	0,27	0,24	0,260
Sucre réducteur . . .	»	»	0,114
Sulfate de potasse . .	0,028	0,035	au-dessous de 2
Bitartrate de potasse .	»	»	0,330
Coloration.	naturelle	naturelle	naturelle
Acide salycilique . .	pas	pas	pas

Ces analyses sont loin d'être aussi complètes que celles dont nous indiquons ici la marche. Néanmoins elles suffisent dans la plupart des cas. Les conclusions sont basées sur les données que nous indiquons.

(1) Quoique, dans la pratique ordinaire, on fasse à présent grand cas de cette donnée empirique, on ne saurait trop répéter qu'elle n'est pas absolue, à beauconp près. G. K.

Il est à regretter que l'empirisme ait, dans ces sortes d'analyses, remplacé les données scientifiques, mais l'usage prévaut et fait loi.

§ II. Analyse des bières.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Silice précipitée sèche. — Acide sulfurique pur.

2. Alcool à 90° pur. — Éther sulfurique pur à 62°.

3. Liqueur de Fehling titrée (Voir 2e Partie, Chap. I, § IV, page 261).

4. Dissolutions concentrées :

1° de sous-acétate de plomb;
2° de sulfate de soude pur;
3° d'acide citrique;
4° de chlorure de magnésium.

5. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ de soude caustique (Voir 1re Partie, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

6. Eau de baryte concentrée.

7. Teinture de tournesol sensible (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 37).

8. Chaux sodée pulvérisée — id. granulée.

9. Oxalate de chaux pur et sec, pulvérisé. — Verre pilé.

10. Acide sulfurique (ou mieux oxalique) titré normal (Voir 1re Partie, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).

11. Chlorure de baryum ammoniacal (Voir 1re Partie, Livre 1er, Chap. I, § II, page 22).

CORPS A DOSER.

I. Densité.
II. Extrait sec.
III. Matières albuminoïdes.
IV. Alcool.

V. Glucose.
VI. Dextrine.
VII. Cendres.
VIII. Acide phosphorique.
IX. Acide carbonique libre et combiné.
X. Acidité lactique (sans acide carbonique).
XI. Glycérine.
XII. Recherche des matières amères.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination de la densité.

1° On emplit exactement avec la bière à essayer un flacon à densité, et, afin que la mousse de la bière ne gêne pas pour le remplissage, on la laisse pendant quelque temps dans un verre à large ouverture, avant de procéder à l'opération;

2° On pèse exactement le flacon rempli, et bien essuyé à l'extérieur;

3° On vide le flacon : on remplace la bière par de l'eau distillée, après avoir lavé, avec ce liquide, toutes les parties de l'appareil;

4° Alors on essuie le flacon, comme dans la première opération, et l'on pèse à nouveau.

On divise le premier poids par le deuxième : le quotient égale la densité cherchée.

II. Dosage de l'extrait sec.

1° On introduit dans une capsule de porcelaine environ 2 gr. 5 de silice précipitée sèche, récemment calcinée ;

2° On pèse exactement le tout;

3° On y mélange 20 c. c. très exactement mesurés, à l'aide d'une pipette à deux traits, de bière à essayer, en s'aidant, si besoin est, avec un peu d'alcool, pour opérer la mixtion des matières en présence;

4° On porte le tout à l'étuve à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

5° On pèse la capsule, après l'avoir au préalable laissé refroidir, sous une cloche de verre, près d'un vase rempli de chlorure de calcium desséché, afin d'éviter l'absorption de l'eau hygrométrique;

6° La différence de poids trouvée représente l'extrait sec, pour les 20 c. c. de matières employées.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant ce résultat par 50.

III. Dosage des matières protéiques.

1° Le résidu obtenu dans l'opération précédente, détaché de la capsule à l'aide d'une petite spatule et d'un pinceau, sert à doser l'azote. A cet effet, on le mélange intimement avec de la chaux sodée en poudre, et l'on introduit le tout dans un tube à combustion contenant déjà une petite colonne d'oxalate de chaux sec et pur;

2° On procède au dosage de l'azote en observant toutes les précautions indiquées plus haut, dans un chapitre précédent (Voir 2e partie, Chap. I, § I, Dosage III, page 23);

3° L'azote étant déterminé, on multiplie d'abord ce résultat par 6,25. Le produit fournit les matières protéiques correspondantes.

Enfin, on multiplie encore par 50, pour ramener le résultat à 1000 c. c.

IV. Dosage de l'alcool.

1° On mesure 250 c. c. de bière, privée au préalable, par agitation suivie d'un repos de quelques minutes dans un vase à large ouverture, de la majeure partie de l'acide carbonique libre y contenue;

2° On distille ces 200 c. c. dans un petit ballon de verre, réuni à un serpentin de même substance, refroidi par un courant d'eau (1). Il est utile de neutraliser auparavant l'acidité par de la potasse;

3° On recueille 100 c. c. environ du liquide alcoolique qui distille dans une petite éprouvette dont on appuie le fond

(1) On peut se servir de l'alambic de Salleron, représenté dans la figure 27.

contre le serpentin de l'appareil, afin d'éviter la déperdition des vapeurs alcooliques;

4° Il faut chauffer graduellement, et surtout au commencement de l'opération ne pas se hâter, car il pourrait se faire que l'acide carbonique resté dans la bière produisît des mousses, qui compromettraient le succès de l'opération. On peut au reste parer à cet inconvénient en introduisant, dans le liquide avant la distillation, quelques fragments de parafine pure;

5° L'opération terminée, on reforme, avec de l'eau distillée à + 15°, le volume primitif de 250 c. c. et, à l'aide d'un bon densimètre, on prend la densité du liquide total ainsi formé;

6° A l'aide de la table donnée dans le § précédent, au dosage de l'alcool dans les vins, on arrive à connaître l'alcool contenu dans 100 c. c. de bière.

On multiplie par 10 le chiffre fourni par la table, pour rapporter le dosage à 1000 c. c.

V. Dosage du glucose.

1° Le résidu de la distillation précédente, resté dans le ballon, sert à doser le glucose;

2° A cet effet, on y ajoute un excès de solution concentrée de sous-acétate de plomb, afin de précipiter les matières colorantes, amères, etc., puis un excès de sulfate de soude pur, afin de précipiter le sulfate de plomb resté dans la liqueur;

3° On transvase le tout dans un ballon jaugé de 500 c. c. et l'on forme, avec les eaux de lavage du petit ballon, ajoutées au liquide principal, le volume indiqué à la température ordinaire (+ 15°);

4° On agite fortement pour rendre homogène. Alors on filtre;

5° On mesure d'autre part 5 c. c. de liqueur de Fehling à l'aide d'une pipette à deux traits, puis on les introduit dans un tube à essai de 20 centimètres de long, 20 m/m de diamètre et on fait bouillir;

6° A l'aide d'une burette graduée contenant le liquide filtré, on décolore la liqueur de Fehling en employant les précautions indiquées plus haut (Voyez Partie 2e, Chap. I, § IV, page 275);

7° Le volume de liquide glucosique employé à cet effet contient 0 gr. 0263 de glucose réel;

8° Une simple proportion directe permet de calculer ce que contiennent les 500 c. c. de liquide, soit 250 de bière à essayer;

9° On rapporte à 1000 c. c. en multipliant par 4.

VI. Dosage de la dextrine.

1° On mesure 100 c. c. de bière normale. On en précipite à l'aide de sous-acétate de plomb liquide les matières colorantes et étrangères;

2° On filtre, et l'on recueille le liquide filtré, qui, additionné des eaux de lavage du filtre et de 1 c. c. d'acide sulfurique pur, est porté au bain-marie dans un petit ballon de verre;

3° On l'y laisse pendant 1 heure 1/2 à la température de l'ébulliton de façon à intervertir la dextrine;

4° On laisse refroidir. On transvase le tout dans un ballon d'un litre jaugé, on lave le petit ballon, et l'on forme, avec les eaux de lavage et de l'eau distillée froide, le volume indiqué, à la température ordinaire.

Nota. Si la proportion de dextrine, évaluée par une expérience préliminaire, était considérée comme trop faible, on ne ferait qu'un volume de 500 c. c. La moyenne de la proportion de dextrine permet généralement la dilution à 1 litre.

5° On filtre la liqueur, dont on emplit une burette graduée en dixièmes de c. c. — D'autre part, on mesure 5 c. c. de liqueur de Fehling et l'on décolore cette prise d'essai comme si l'on dosait le glucose (Dosage précédent);

6° Le volume de liqueur sucrée employé contenait 0,02365 de dextrine;

7° On calcule facilement, à l'aide d'une proportion

directe, ce que contient de cette substance le volume total de 1000 c. c. (ou de 500 c. c.);

8° Ces 1000 (ou 500 c. c.) correspondants à 100 c. c. de bière, on ramène à 1000 c. c. en multipliant par 10 (ou par 20).

Mais du résultat total il faut retrancher le glucose trouvé pour 1000 c. c. (Dosage précédent), multiplié par 0,868 (pour le calculer en dextrine).

La différence donne la dextrine réelle pour 1000 c. c.

VII. Dosage des cendres.

1° On mesure 200 c. c. de bière que l'on évapore dans un petit ballon de verre, avec les précautions nécessaires pour éviter la mousse et les pertes ;

2° On transvase la matière, évaporée au 3/4 environ, dans une capsule de platine tarée au préalable : on lave le ballon avec quelques gouttes d'eau distillée, et l'on ajoute ce liquide de lavage au liquide principal de la capsule ;

3° On évapore à sec au bain de sable, puis on calcine au moufle, au rouge blanc ;

4° On laisse refroidir, et l'on pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids de cendres pour 200 c. c. de bière.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 5.

VIII. Dosage de l'acide phosphorique.

1° Les cendres pesées du dosage précédent sont humectées, dans la capsule de platine même, avec un peu d'acide chlorhydrique ;

2° On calcine au rouge sombre, pour insolubiliser la silice, puis on reprend la substance refroidie par de l'eau distillée, aiguisée d'un tiers de son volume d'acide chlorhydrique ;

3° On fait chauffer pour aider à la dissolution, puis on filtre, si besoin est. Enfin on lave le filtre, et l'on ajoute au liquide filtré un peu de chlorure de magnésium concentré,

puis, un excès d'acide citrique en dissolution et de l'ammoniaque, de façon à obtenir, finalement, un liquide limpide froid et alcalin ;

4° On agite alors fortement, puis on laisse en repos pendant 24 heures ;

5° On filtre et on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale au 1/10e ;

6° On calcine le filtre égoutté dans une capsule de platine tarée, on ajoute aux cendres charbonneuses refroidies un peu d'acide azotique pur, fumant, enfin on calcine à nouveau pour obtenir des cendres blanches ;

7° On pèse après refroidissement. Déduction faite du poids de la capsule, on multiplie le poids du pyro-phosphate obtenu par 0,64. Le produit indique ce que contient, en acide phosphorique, la cendre obtenue avec 200 c. c. de bière.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 5.

IX. Dosage de l'acide carbonique libre et combiné.

1° On mesure 200 c. c. de bière. On y ajoute un excès de chlorure de baryum ammoniacal, qui précipite l'acide carbonique total, mélangé de sulfates, phosphates, etc. ;

2° On filtre rapidement, afin d'éviter l'action de l'air sur l'excès du réactif, et on lave avec de l'eau distillée *bouillie au préalable pendant 1/4 d'heure, et bouillante* ;

3° Le filtre qui contient le précipité barytique est introduit dans le ballon de verre d'un petit appareil de Frésénius, et l'appareil est monté comme nous avons indiqué en parlant de l'analyse des eaux (Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § II, Dosage II, n° 5 nota) ;

4° On dose l'acide carbonique total par perte de poids, comme il est dit à l'endroit cité ;

5° L'acide carbonique total ainsi trouvé est rapporté à 1000 c. c. de bière par une multiplication par 5 ;

6° On recommence une opération identique sur 200 c. c. de bière, privée par une ébullition prolongée de l'acide carbonique libre ;

7° On rapporte au litre de bière en multipliant par 5;

8° Connaissant de cette façon, pour un litre de bière, l'acide carbonique total et l'acide carbonique combiné, on soustrait ce dernier du premier et la différence fait connaître l'acide carbonique libre.

X. Dosage de l'acidité lactique (sans acide carbonique).

1° On fait bouillir 200 c. c. de bière pour en chasser l'acide carbonique et les traces d'acide acétique qui peuvent exister;

2° On ajoute au liquide refroidi de la teinture de tournesol sensible, en assez grande quantité pour que la couleur de la bière ne puisse pas masquer la couleur de ce réactif : on ajoute également de l'eau, pour étendre la liqueur à 500 c. c. environ;

3° On ajoute alors en agitant, au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, de la liqueur normale décime de soude caustique jusqu'à virage net de la couleur qui souvent, au lieu de passer au bleu, vire au vert, mais bien nettement, pour un œil un tant soit peu exercé;

4° Le volume de soude $\frac{N}{10}$ employé est multiplié par 0,0081.

Le produit fournit, calculée en acide lactique anhydre, l'acidité des 200 c. c. de bière.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 5.

XI. Dosage de la glycérine.

Le dosage de la glycérine dans la bière se fait absolument de la même façon que dans le vin. Seulement, on opère sur un litre de bière réduit par évaporation à 250 c. c.

Le reste de l'opération se fait absolument comme il a été indiqué à l'analyse des vins (Voir Partie 2e, Chapitre V, § I, Dosage IX, page 366).

XII. Recherche de la nature des matières amères.

Le principe amer du houblon est précipité par le sous-acétate de plomb; si le liquide filtré, et débarassé de l'excès de plomb par le sulfate de soude, est encore amer, on peut présumer d'une addition de matières étrangères au houblon.

On emploie généralement les matières suivantes, comme succédanés :

Acide picrique.	Quassia amara.	Noix vomique.
Fiel de bœuf.	Salicine.	Buis.
Aloès.	Cubèbe.	Mousse d'Islande.

Wittstein propose la méthode de recherche suivante, qui fournit assez généralement de bons résultats :

1° On évapore à douce chaleur 2 litres de bière, de façon à amener le produit à une consistance de sirop;

2° On introduit alors ce sirop dans un flacon de verre bouché à l'émeri, à large ouverture, avec 5 fois son volume d'alcool à 95°;

3° On laisse 24 heures en contact en agitant souvent entre temps;

4° On décante l'alcool, que l'on remplace par du nouveau, et on laisse encore 24 heures en contact, en agitant souvent;

5° On décante encore et l'on distille l'alcool au bain-marie, après filtration.

(α) Une petite portion de l'extrait alcoolique est additionnée de 3 parties d'eau, et dans le liquide, au bain-marie, on met un bout de laine.

Après 1 heure, on le retire et on lave à l'eau; on vérifie si la couleur jaune qu'il a prise est de l'acide picrique, par le sulfure d'ammonium qui doit faire virer au rouge.

(β) Le reste de l'extrait est agité pendant assez longtemps avec 6 ou 7 parties de benzine pure. On décante celle-ci, on la remplace par une nouvelle portion, on réunit les deux liquides et l'on distille.

Il reste un vernis qu'on partage entre trois capsules de porcelaine. Dans la première on verse quelques gouttes

d'acide azotique d'une densité de 1,350. S'il y a une coloration rouge, on a affaire à de la brucine.

Dans la seconde capsule on ajoute de l'acide sulfurique concentré. Une coloration violette indique la colocynthine.

Dans la troisième capsule on ajoute un cristal de bichromate de potasse et un peu d'acide sulfurique. Une couleur pourpre indique la strychnine.

(γ) Le sirop non dissous dans la benzine est chauffé au bain-marie pour expulser le carbure, et agité avec de l'alcool amylique pur. Si ce dernier se colore en jaune ou en rose vineux, et est amer, on laisse évaporer une petite quantité de la solution sur une plaque de verre, à la température ordinaire; s'il y a des cristaux, on a affaire à de la picrotoxine; si le résidu est résineux, coloré, et sent le safran, c'est de l'aloès. Si l'on verse dans l'alcool de l'acide sulfurique, une coloration rouge vif indique la salicine.

(δ) On pompe l'alcool excédant avec des bandelettes de papier filtre, et l'on agite le résidu avec de l'éther anhydre. Celui-ci enlève le houblon et l'absinthine. Dans ce dernier cas, l'extrait sent le vermouth, et avec l'acide sulfurique, il donne une coloration rouge-jaune qui passe à l'indigo.

(ε) Ce sirop est débarrassé d'éther par distillation, puis goûté. S'il est amer, on le filtre et l'on ajoute une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

S'il n'y a pas de réduction, l'amertume est due au quassia; si l'on constate une réduction, on évapore une partie de la dissolution dans une capsule de porcelaine et l'on ajoute de l'acide sulfurique. Une coloration jaune-brun, passant peu à peu au violet, indique le principe amer du menyanthe. Si, à froid, on n'observe pas de changement de teinte, et qu'à chaud le liquide se colore en rouge-carmin, il y a de la gentiane.

Le fiel de bœuf se recherche dans une autre quantité de bière de 1 litre, évaporée, à part. On traite le liquide évaporé à quelques centimètres cubes par l'alcool amylique, pendant qu'il est encore chaud. On soutire l'alcool qu'on évapore et

l'on recherche les matières colorantes de la bile au moyen de l'acide nitrique fumant, qui donne, avec le résidu, des colorations assez fugaces, successivement rouge, violette, puis verte.

La salicine, déjà reconnue (γ), peut se reconnaître plus facilement peut-être dans la bière dont on précipite au préalable les autres matières au moyen du sous-acétate de plomb et du sulfate de soude.

A cet effet, on y ajoute de l'acide sulfurique qui donne une couleur rouge groseille.

Il faut cependant se mettre en garde contre l'erreur que pourrait faire commettre la présence de l'acide salicylique, qui donne une belle coloration violette avec les sels de fer, dans certaines conditions.

Le buis se reconnaît aux caractères suivants :

La buxine est précipitée par le tannin; les réactifs des alcaloïdes la précipitent.

La potasse la précipite également, et un excès de ce réactif la redissout.

La buxine n'est colorée ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide iodique. L'acide picrique la précipite également.

§ III. Analyse des liqueurs.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Silice précipitée sèche, pulvérulente. — Alcool à 90°.
2. Liqueur de Fehling (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, page 26).
3. Acide sulfurique pur. — Acide acétique pur.
4. Solutions concentrées :
   1° de sous-acétate de plomb;
   2° de sulfate de soude pur.
5. Alcool amylique.

CORPS A DOSER.

I. Eau et extrait sec.
II. Alcool.
III. Cendres.
IV. Glucose.
V. Sucre cristallisable.
VI. Dextrine.
VII. Acidité.
VIII. Recherche des substances colorantes dérivées de la houille.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau et de l'extrait sec.

1° On pèse, dans une capsule, 2 gr. 5 environ de silice précipitée sèche et récemment calcinée et l'on prend exactement le poids du tout;

2° On ajoute à cette silice 20 c. c., exactement mesurés à l'aide d'une pipette à deux traits de la liqueur à analyser, et au moyen d'un peu d'alcool on mélange le tout de façon à rendre la bouillie bien homogène;

3° On porte à l'étuve, jusqu'à cessation de perte de poids;

4° La différence qui existe entre le poids total de la capsule et de la silice avant la dessication, et après l'évaporation terminée, indique l'extrait sec contenu dans les 20 c. c. de liqueur essayée; on ramène à 1 litre en multipliant par 50.

On détermine ensuite la densité à l'aide d'un bon densimètre; cette densité (ou poids du litre) permet de calculer la quantité des matières volatilisées, (eau et alcool) pour un litre de liqueur. A cet effet, on retranche du chiffre trouvé pour la densité de la liqueur l'extrait sec, dosé pour 1000 c. c.

La différence égale l'eau et l'alcool ensemble, pour 1 lit.

On retranche l'alcool trouvé dans le dosage suivant; l'eau reste comme différence.

II. Dosage de l'alcool.

1° On distille, avec toutes les précautions sus-indiquées pour le dosage de l'alcool dans les vins (même chapitre, § I, Dosage IV, page 359), 250 c. c. de liqueur, et l'on dose l'alcool absolument comme il a été dit à l'endroit cité.

III. Dosage des cendres.

1° On mesure à l'aide d'une pipette à deux traits 10 c. c. de liqueur, et on les introduit dans une capsule de platine tarée;

2° On évapore au bain de sable les matières volatiles; enfin, on calcine le résidu sucré comme s'il s'agissait d'un sucre, mais sans ajouter d'acide sulfuriqne;

3° Les cendres, obtenues à l'aide d'une calcination au rouge sombre, étant devenues blanches, on laisse refroidir et l'on pèse.

Déduction faite de la tare de la capsule, on multiplie les cendres trouvées par 100. On a ainsi les cendres pour 1 litre de liqueur.

IV. Dosage du glucose.

1° Le résidu de la distillation de l'alcool (Dosage, n° 2) peut servir avec avantage au dosage du glucose et des sucres (soit une prise d'essai réelle de 250 c. c.);

2° A cet effet, on précipite les matières étrangères par l'acétate tribasique de plomb, puis l'excès de plomb par le sulfate de soude;

3° On transvase le tout dans un flacon d'un litre jaugé, et l'on ajoute de l'eau distillée froide pour former le volume convenu. Enfin on filtre;

4° On emplit une burette graduée avec le liquide et l'on décolore, avec les précautions déjà indiquées plus haut, 5 c. c. de liqueur de Fehling exactement mesurés à l'aide d'une pipette à deux traits (Voir Partie 2e, page 275.);

5° Le volume de liquide employé contenait 0,0263 de glucose.

Nota. Si la liqueur ne se trouve pas dans les conditions de dilution désirables (car les liqueurs contiennent quelquefois beaucoup de glucose, quelquefois elles n'en contiennent pas, ou seulement des traces), on rectifierait la dilution dans le sens voulu.

6° Une simple proportion directe permet alors de calculer le glucose contenu dans le volume de liquide formé avec la prise d'essai de 25o c. c.

7° On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 4.

V. Dosage du sucre cristalisable.

Les liqueurs de qualité inférieure, fabriquées avec du sirop de glucose, contiennent peu, quelquefois même ne contiennent pas de sucre cristallisable. Les liqueurs fines, au contraire, en contiennent une notable quantité.

Selon la quantité de glucose trouvée, dans le dosage précédent, on peut se guider pour la prise d'essai nécessaire au dosage du sucre.

1° Si le glucose est en grande quantité, on prendra 5o c. c. de liqueur;

2° S'il est en très faible quantité, on en prendra 10 c. c.;

3° Dans l'un et l'autre cas, on ajoutera à la prise d'essai, dans un petit ballon de verre, 5o c. c. d'eau et 20 c. c. d'acide acétique glacial;

4° On portera au bain marie, à la température de l'ébullition, pendant 2 heures et demie, puis on laissera refroidir;

5° On transvasera le tout dans un ballon jaugé d'un litre et l'on formera, à froid, avec de l'eau distillée, le volume indiqué;

6° A l'aide d'une burette graduée, pleine de ce liquide rendu bien homogène par l'agitation, on décolore 5 c. c. de liqueur de Fehling, avec les mêmes précautions que pour doser le glucose;

7° Le volume de liquide employé contient 0,025 de sucre cristallisable, puisque les 5 c. c. de liqueur de Fehling employés correspondent à ce chiffre;

8° Une simple proportion directe permet de calculer ce que le litre de liqueur contient de sucre cristallisable ;

9° On connaît, par le fait, la quantité de sucre cristallisable contenue dans les 10 ou 50 c. c. de liqueur prélevée ; on rapporte par le calcul à 1000 c. c.

Du chiffre trouvé il faut déduire le glucose dosé, pour un litre de liqueur (dosage précédent) multiplié au préalable par 0,95, pour le calculer en sucre cristallisable.

VI. Dosage de la dextrine.

1° On prélève une prise d'essai de 10 c. c. de liqueur et on y ajoute 50 ou 60 c. c. d'eau distillée ;

2° On invertit au bain-marie pendant 2 heures 1/2 à la température de l'ébullition en présence de 1 c. c. d'acide sulfurique pur ;

3° On forme 1 litre, après refroidissement, avec de l'eau distillée froide ;

4° On emplit une burette avec ce liquide, et l'on décolore, comme ci-dessus, 5 c. c. de liqueur de Fehling ;

5° Connaissant que le volume de liqueur sucrée employé contient 0 gr. 025 de sucre, on calcule d'abord ce que contient (en sucre cristallisable) le litre de liquide sucré, soit 10 c. c. de liqueur normale analysée ;

6° On multiplie par 100, pour rapporter à 1000 c. c. ; puis on retranche du chiffre total d'abord le glucose trouvé pour 1 litre, multiplié par 0,95, puis enfin le chiffre de sucre cristallisable trouvé.

Finalement, la différence, qui représente la dextrine calculée en sucre de canne, est multipliée par 0,947. On a ainsi le véritable poids de cette substance.

VII. Détermination de l'acidité.

1° On prélève 100 c. c. de liqueur que l'on étend d'eau distillée ;

2° A l'aide de soude caustique $\frac{N}{10}$, versée au moyen d'une

burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, on sature l'acidité ;

3° Au moyen de touches faites sur une bande de papier de tournesol très sensible, on reconnaît le degré de saturation de la liqueur ;

4° On inscrit, à chaque touche, le degré correspondant de la burette, et finalement, lorsque le papier tournesol indique nettement l'alcalinité du liquide, on choisit la touche la plus rapprochée de la neutralité et l'on multiplie par 0,0066 le chiffre inscrit en regard, indiquant le volume de soude qui correspond à ce degré ;

5° On connaît ainsi, calculée en acide tartrique anhydre, le degré d'acidité de 100 c. c. ;

6° On rapporte à 1 litre en multipliant par 10.

VIII. Recherche des matières colorantes tirées du goudron de houille.

Cette recherche se fait absolument de la même manière que dans les vins. Pour éviter une répétition inutile, nous prions de s'y reporter (Voir Partie 2e, Chap. V, § I, Dosage XII, page 369).

CHAPITRE SIXIÈME.

DÉRIVÉS ACIDES.

SOMMAIRE : I. TITRAGE DES PHÉNOLS. II. ESSAI DU VINAIGRE. III. ESSAI DES PRODUITS TANNANTS.

---

§ I. Titrage des phénols.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'opération

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide chlorhydrique pur.

2. Solution bromo-sodique.

Préparation : 1° On ajoute à 100 c. c. de soude titrée normale (Voir Livre 1er, Chap. II, § II, page 38) assez de brôme liquide pour qu'il se produise une belle couleur jaune persistante;

2° On fait bouillir jusqu'à complète décoloration pour éliminer l'excès de brôme et on laisse complètement refroidir.

3. Iodure de potassium pur (exempt d'acide iodique).

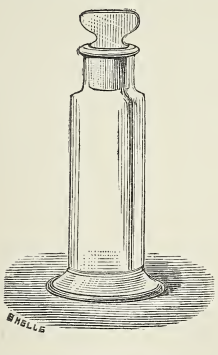
4. Solution d'empois d'amidon (Voir Livre 1er, Chap. I, § II, note, page 35).

5. Liqueur titrée $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude (Voir Livre 2e, Chap. II, § 1, page 67).

MARCHE DE L'OPÉRATION.

1° On prélève 10 gr. de phénol à essayer et on les fait dissoudre dans 1000 c. c. d'eau distillée;

2° On prélève exactement 10 c. c. de cette dissolution, correspondants à 0 gr. 1 du phénol essayé, et l'on introduit cette prise d'essai dans un flacon à émeri (fig. 28) de 250 c. c. de capacité;



Flacon bouché à l'émeri. Fig. 28.

3° On y ajoute 10 c. c. exactement mesurés de solution bromo-sodique (voir ci-dessus), puis immédiatement 7 c. c. d'acide chlorhydrique concentré pur;

4° On bouche le flacon et l'on agite pendant quelques instants, pour permettre aux corps en contact de réagir;

5° On laisse reposer pendant au moins un quart d'heure et l'on prépare à l'aide de l'eau distillée nécessaire une dissolution de 2 gr. 5 d'iodure de potassium pur bien exempt d'acide iodique;

6° On ajoute cette dissolution dans le flacon à émeri, on replace le bouchon, on agite et on laisse reposer;

7° On verse alors tout le contenu du flacon dans un verre à titrer cylindrique, on lave à l'eau distillée et l'on réunit les eaux de lavage au liquide principal ;

8° A l'aide d'une burette graduée, pleine de dissolution d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$, on verse cette liqueur goutte à goutte jusqu'à ce que le liquide essayé n'offre plus qu'une coloration jaune clair ;

9° Seulement alors, on l'additionne d'un peu de solution d'empois d'amidon et l'on continue à verser de la liqueur d'hyposulfite jusqu'à disparition de la liqueur bleue ;

10° On note le volume d'hyposulfite employé ;

11° On prend encore 10 c. c. de la solution bromo-sodique qui a servi à l'essai, on l'étend d'eau (30 à 40 c. c.) dans un vase à titrer cylindrique, puis on ajoute 2 gr. 5 d'iodure de potassium pur dissous dans un peu d'eau ;

12° On titre comme précédemment avec la liqueur d'hyposulfite, et l'on note encore le volume employé ;

13° On retranche le volume de liqueur titrée, employé pour le titrage du phénol, du volume employé dans la seconde opération ;

14° La différence est multipliée par 0,00197.

Le produit indique la quantité de phénol contenue dans 0 gr. 1 de phénol brut.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 1000.

§ II. Essai des vinaigres.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de soude caustique normale (Voir Partie 1re, Chap. II, § II, page 38).

2. Solution de 1 gr. de violet de méthylaniline dans 1 litre d'eau distillée.

3. Teinture de tournesol sensible (Voir Partie 1re, Chap. II, § II, page 37).

CORPS A DOSER.

I. L'acidité due aux acides minéraux (addition frauduleuse) et l'acide acétique réel.

MARCHE DE L'ESSAI.

1° On mesure 10 c. c. de vinaigre à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge ;

2° On y ajoute de l'eau pour atténuer la teinte jaune du liquide et un peu de teinture de tournesol ;

3° A l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur normale de soude caustique, jusqu'à ce que la teinture de tournesol soit devenue bien bleue ;

4° Le volume de soude employé à cet effet est noté soigneusement ;

5° On fait un second essai, en employant, au lieu de tournesol comme réactif indicateur, quelques centimètres cubes de solution de violet d'aniline ;

6° Le volume de soude est noté ;

7° On défalque d'abord le volume de soude, employé dans le deuxième titrage, du volume employé dans la première opération (s'il y a lieu) ;

8° On multiplie la différence par 0,0040. Le produit fournit, en acide sulfurique anhydre, l'acide frauduleusement ajouté (1) ;

9° La soude employée au titrage avec le violet d'aniline, multipliée par 0,051, fournira l'acide acétique anhydre réel contenu dans le vinaigre.

Chacun des chiffres trouvés est multiplié par 100, pour rapporter à 1000 c. c. de vinaigre.

---

(1) En s'assurant si le vinaigre précipite par le chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique ; sans cela, il faudrait savoir si l'acidité minérale ne provient pas d'acide chlorhydrique, ce qui s'apercevrait au précipité que fournirait le nitrate d'argent. On multiplierait dans ce cas par 0.036. et non par 0.040. — Le produit fournirait l'acide chlorhydrique ajouté par fraude.

Le bon vinaigre contient environ 60 gr. par litre d'acide acétique cristallisable. Si l'on désirait faire l'analyse plus complète, on rechercherait les substances contenues dans les vins ayant servi à la préparation du vinaigre de vin, par exemple. Mais le cas le plus ordinaire ne comporte que l'essai décrit ci-dessus.

§ III. Analyse des produits tannants.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur n° 1.

Préparation :

Iode . . . . . 1 gr.
Iodure de potassium . 10 gr.

Eau distillée, quantité voulue pour dissoudre les substances et former 1 litre. On met en contact l'iode et l'iodure, en ajoutant environ 20 c. c. d'eau, puis on forme le volume indiqué après solution complète ;

2. Liqueur n° 2.

Préparation :

Acétate de zinc pur. . 50 gr.
Ammoniaque pure . . 500 c. c.
Eau distillée, quantité voulue.

On fait dissoudre l'acétate de zinc dans l'eau, puis on ajoute l'ammoniaque. On filtre après trois ou 4 jours de repos.

3. Liqueur n° 3.

Préparation : 1° Mélanger 30 c. c. d'acide sulfurique pur et 1000 c. c. d'eau distillée.

4. Potasse en dissolution marquant 40° Baumé.

CORPS A DOSER.

I. Acide tannique.

MARCHE DE L'ESSAI.

NOTA. Cette méthode a été étudiée par Mr Joseph Rivage. C'est la seule, à notre avis, qui puisse donner des résultats convenables

sans l'emploi d'un instrument spécial. Mr J. Rivage l'emploie couramment à l'essai des sumacs dans les importantes manufactures qu'il dirige, quant à la partie technique, et c'est à son obligeance que je dois d'en faire profiter le lecteur.

I. Dosage de l'acide tannique.

1° On pèse 0 gr. 500 de poudre (sciure, par exemple) de la matière à essayer ;

2° On fait bouillir dans un petit ballon avec 10 c. c. d'alcool, puis on ajoute 60 c. c. d'eau : on porte de nouveau à l'ébullition pendant 10 minutes, on filtre, on lave avec environ 50 c. c. d'eau bouillante ;

3° On ajoute à la liqueur filtrée 20 c. c. de liqueur n° 2, puis on fait bouillir ;

4° On jette sur un filtre. On lave parfaitement à l'eau bouillante (les eaux de lavage ne doivent pas donner de coloration prononcée avec le sulfate de fer) ;

5° Le précipité égoutté est dissous dans 120 c. c. de liqueur n° 3 qu'on fait bouillir au préalable dans le ballon où s'est opérée la précipitation ;

6° Il est préférable de ne prendre que 60 c. c. de la liqueur n° 3 pour dissoudre le précipité et de garder les 60 c. c. restants pour laver le filtre ;

7° On complète après filtration les 125 c. c. et l'on verse la liqueur refroidie et bien mélangée dans une burette graduée ;

8° On note combien il faut de divisions pour arriver à réduire l'iode contenu dans 10 c. c. de liqueur n° 1 additionnés de 5 c. c. de liqueur n° 4.

Cette quantité correspond sensiblement à 1 centigr. de tannin. Cependant, il est bon de faire un essai comparatif direct, en pesant 0,125 de tannin purifié et en traitant comme ci-dessus.

Les indications obtenues ainsi ont l'avantage d'être *absolument* comparatives entre elles.

CHAPITRE SEPTIÈME.

PRODUITS ALCALOIDAUX.

SOMMAIRE : I. ESSAI DES QUINQUINAS. II. ESSAI DE L'OPIUM. III. ANALYSE DE LA CHICORÉE. IV. ESSAI DU POIVRE. V. ANALYSE DE LA MOUTARDE. VI. ESSAI DU THÉ.

§ I. Essai des quinquinas.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide chlorhydrique pur.
2. Lait de chaux à 25° Baumé.
3. Ammoniaque pure. — Acide sulfurique pur.
4. Chloroforme pur. — Alcool à 90°.
5. Éther sulfurique à 65°.

CORPS A DOSER.

I. Quinine.
II. Cinchonine.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage de la quinine et de la cinchonine.

1° On pèse 25 gr. de poudre de quinquina passée au tamis fin (il est essentiel d'opérer sur une poudre très fine);

2° On y ajoute, dans un ballon de verre, 200 c. c. d'eau et 10 c. c. d'acide chlorhydrique, puis l'on fait bouillir pendant une heure;

3° On laisse refroidir, et l'on transvase le tout dans un ballon jaugé de 250 c. c. On complète le volume à froid, et l'on agite pour rendre bien homogène;

4° Après 24 heures de repos, afin de permettre à la

diffusion de s'opérer bien complètement, on agite à nouveau, et l'on filtre ;

5° On prélève 200 c. c. qui correspondent à 20 gr. de quinquina normal ;

6° On y ajoute du lait de chaux en excès ; on précipite ainsi le rouge cinchonique et les alcaloïdes. On filtre, sans laver ;

7° On s'assure que le liquide filtré ne donne rien par l'ammoniaque ;

8° On sèche à l'étuve à 100°—110° le précipité calcaire ;

9° On introduit le tout dans l'allonge d'un appareil à déplacement de Schlœsing (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, Dosage VII, nos 2 et suiv., page 270), et l'on épuise à l'aide d'alcool pur pendant 3 ou 4 heures, au moins ;

10° Les liquides alcooliques sont distillés et évaporés à sec au bain-marie ;

11° On reprend par de l'eau acidulée avec de l'acide pur, à la température du B. M. bouillant, puis on sursature par l'ammoniaque la liqueur redevenue limpide ;

12° On agite alors le liquide à plusieurs reprises avec du chloroforme pur, et l'on décante le chloroforme, après agitation, dans une petite capsule tarée exactement ;

13° On évapore alors le chloroforme, et l'on pèse le résidu.

Déduction faite du poids de la capsule, on connaît, pour les 20 gr. essayés, le poids des alcaloïdes totaux ;

14° On reprend le résidu pesé par l'éther pur à 65°. La cinchonine reste insoluble. On filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre) et on lave une fois ou deux avec l'éther ;

15° On dessèche à l'étuve et l'on pèse ;

16° Le poids trouvé représente la cinchonine pour 20 gr. de matière ;

17° On retranche ce poids des alcaloïdes totaux pour 20 gr. (n° 13). La différence représente la quinine.

On ramène respectivement à 100 gr. chacun des chiffres, en les multipliant par 5.

§ II. Essai de l'opium.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Chaux éteinte, en poudre.
2. Chlorhydrate d'ammoniaque pur cristallisé.
3. Éther à 65°.

CORPS A DOSER.

I. Morphine.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage de la morphine.

1° On prélève sur l'échantillon moyen 15 gr. de matière;

2° On pèse 6 gr. de chaux éteinte;

3° On mesure 150 c. c. d'eau distillée, on pile soigneusement l'opium et la chaux pour en faire un mélange intime, et l'on ajoute le liquide par petites portions, en laissant en contact pendant 1/2 heure, et en agitant entre temps;

4° On jette le tout sur un filtre, et l'on recueille 100 c. c. de la liqueur dans un petit vase muni d'un couvercle;

5° On ajoute au liquide 30 c. c. d'éther et l'on agite;

6° On fait dissoudre dans cette liqueur 6 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, on agite pour favoriser la dissolution et on laisse reposer pendant 2 heures;

7° On décante l'éther, on remplace par une nouvelle quantité, on agite et l'on décante à nouveau;

8° On recueille le précipité de morphine sur un double filtre taré : on lave le précipité avec quelques centimètres cubes d'eau distillée froide;

9° On sèche à l'étuve et l'on pèse.

Le poids obtenu, multiplié par 10, indique, pour 100, la quantité de morphine contenue dans l'opium analysé.

§ III. Analyse de la chicorée.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Liqueur de Fehling titrée (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, page 261).

2. Acide sulfurique pur.

3. Liqueur normale d'acide oxalique et liqueur normale de soude caustique titrée (Voir Partie 1re, Chap. II, § II du Livre 1er, page 38).

4. Teinture de tournesol sensible (Loc. cit.).

5. Chaux sodée granulée. — Pulvérulente.

6. Oxalate de chaux pulvérisé, sec. — Verre concassé.

7. Soude caustique pure.

8. Acide chlorhydrique pur.

9. Réactif de Sweitzer (Voir page 261).

10. Éther sulfurique pur, à 65°.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Cendres.
III. Glucose.
IV. Dextrine.
V. Matières albuminoïdes.
VI. Cellulose.
VII. Matières grasses, résinoïdes, amères et colorantes.
VIII. Inconnu (par différence).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de chicorée réduite en poudre, qu'on introduit dans une petite capsule tarée au préalable ;

2° On porte le tout dans l'étuve du laboratoire, réglée à 100°—110°, jusqu'à cessation de perte de poids;

3° La différence constatée entre la pesée initiale des 10 gr. et la pesée finale de la même substance maintenant sèche, fournit l'eau.

On ramène à 100 gr. de matière en multipliant par 10.

II. Dosage des cendres.

1° On peut employer à cet essai les 10 gr. de substance normale desséchés du dosage précédent. — On les introduit avec précaution dans une capsule de platine tarée, et l'on calcine au rouge sombre, pour obtenir des cendres blanches;

2° On pèse, après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît, pour les 10 gr. de substance normale, la quantité de cendres.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

III. Dosage du glucose.

1° On pèse 25 gr. de chicorée. On les fait bouillir avec 250 c. c. d'eau distillée;

2° On laisse refroidir, on transvase le tout dans un ballon jaugé de 250 c. c. et l'on forme ce volume à l'aide d'eau distillée froide;

3° On filtre, et l'on recueille 200 c. c. équivalents à 20 gr. de substance normale qu'on amène à 1000 c. c. dans un ballon jaugé, à l'aide d'eau distillée pure;

4° On réserve la partie insoluble restée sur le filtre, afin d'y doser la cellulose (dosage 6);

5° On emplit avec le liquide, préparé comme il est dit, une burette graduée, et l'on décolore, à l'ébullition, avec toutes les précautions en usage, 5 c. c. exactement mesurés de liqueur de Fehling (Voir Partie 2e, Chap. I, § II, Dosage XI, page 275);

6° Le volume de liqueur employé est reconnu contenir 0,0263 de glucose;

7° Une proportion directe permet de calculer ce que contient 1 litre de liqueur, soit 20 gr. de matière normale.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 5.

IV. Dosage de la dextrine.

1° On pèse 12 gr. 50 de matière normale. On y ajoute dans un petit ballon 1 c. c. d'acide sulfurique pur, étendu de 50 ou 60 c. c. d'eau distillée;

2° On met en digestion au bain-marie pendant 2 heures et demie environ;

3° On laisse refroidir, et l'on forme 1000 c. c. dans une carafe jaugée, à la température ordinaire, à l'aide d'eau distillée froide;

4° On décolore encore avec les précautions ordinaires 5 c. c. exactement mesurés de liqueur de Fehling, le liquide sucré étant au préalable introduit dans une burette graduée;

5° Le liquide employé à cette décoloration est reconnu contenir 0,02365 de dextrine, ou tout au moins de sucre total calculé en dextrine;

6° On calcule par une proportion directe ce que contient 1 litre de la dilution sucrée, soit 12 gr. 50 de matière;

7° On multiplie le résultat par 8. — On connaît ainsi la dextrine totale pour 100 gr. de substance. Mais on doit déduire de ce chiffre le glucose trouvé (dosage n° 3), multiplié au préalable par 0,899, pour le convertir en dextrine.

V. Dosage des matières albuminoïdes.

1° On pèse 2 gr. de matière normale;

2° On les mélange, dans un mortier de porcelaine, avec de la chaux sodée pulvérisée, et l'on grille le mélange dans un tube à conbustion, en procédant avec les précautions indiquées en détail à l'analyse des graines (voir Partie 2e, Chap. I, § I, Dosage III, page 231);

3° L'azote trouvé pour les 2 gr. est multiplié par 6,25. On connaît ainsi les matières albuminoïdes contenues dans ce poids de matière;

4° On ramène à 100 gr. de substance normale en multipliant par 50.

VI. Dosage du glucose.

1° On pèse 25 gr. de matière. On fait bouillir avec de l'eau distillée, aiguisée d'un cinquième d'acide chlorhydrique (on peut employer la matière du Dosage III, n° 4) ;

2° On jette sur une toile et on lave bien à l'eau bouillante ;

3° On reprend la matière, introduite à l'aide d'un jet de pissette dans une capsule de porcelaine, par de la soude caustique concentrée ;

4° On fait bouillir, on ajoute de l'eau, et l'on jette encore sur une toile ;

5° On lave à l'eau bouillante et l'on procède à un deuxième traitement acide, suivi d'un autre traitement à la soude ;

6° Finalement, la matière étant bien lavée, elle est introduite, en évitant avec soin les pertes, dans un vase à précipiter cylindrique. A cet effet, on se sert encore d'un jet de pissette, qui permet d'atteindre toutes les particules désagrégées : on laisse reposer, et l'on décante l'eau qui surnage ;

7° Enfin, on ajoute environ 150 c. c. de réactif de Sweitzer, qui dissout la cellulose, après 24 heures environ ;

8° Alors on décante le liquide bleu. On lave par décantation avec le même liquide, si besoin est, et l'on ajoute à la liqueur bleue de l'eau et de l'acide azotique. La cellulose se précipite. Après quelques heures de repos, on la filtre sur un double filtre taré ;

9° On sèche jusqu'à ce que la matière ne perde plus de poids, puis on pèse ;

10° Le poids trouvé, multiplié par 4, indique la cellulose pour 100.

VII. Dosage des matières grasses résinoïdes, amères et colorantes.

1° On pèse 10 gr. de la substance.

On l'introduit dans un litre, que l'on place lui-même dans l'allonge d'un appareil à déplacement de Th. Schlœsing,

décrit précédemment (Voir Partie 2de, Chap. I, § IV, Dosage VII, nos 2 et suiv., page 270);

2° On emploie, comme liquide d'épuisement, l'éther à 65°;

3° Après épuisement (4 heures de marche environ), on transvase l'éther dans une petite capsule de platine tarée;

4° On laisse ce liquide s'évaporer spontanément, puis on aide, par une douce chaleur, et l'on termine à l'étuve à une température d'environ 100° centigrades;

5° On pèse après refroidissement, lorsque l'on ne constate plus de perte de poids.

Déduction faite de la tare de la capsule de platine, on connaît le poids, pour 10 gr. de substance normale, des matières grasses, resinoïdes, amères et colorantes, comptées ensemble.

On multiplie par 10, pour ramener à 100 gr.

VIII. Dosage de l'inconnu.

L'inconnu se détermine par différence de 100. A cet effet, le poids des diverses substances dosées est additionné. La différence avec 100 représente l'inconnu.

COMPOSITION MOYENNE DES DIVERSES CHICORÉES (d'après Mr Petermann).

Eau	16 à 17 o/o
Cendres	7 à 12 o/o
Glucose	24 à 26 o/o
Dextrine	9 à 9.5 o/o
Matières albuminoïdes. .	6 à 7 o/o
Cellulose	12 à 13 o/o
Matières grasses. etc. . .	16 à 18 o/o
Inconnu (par différence)	

§ IV. Essai du poivre.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Benzine cristallisable pure.
2. Chaux caustique pure.
3. Acide sulfurique pur.

CORPS A DOSER.

I. Cendres.
II. Pipérine.

MARCHE DE L'ESSAI.

I. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de poivre moulu dans une capsule de platine tarée;

2° On chauffe à la température du rouge blanc dans le moufle du laboratoire, et l'on pèse, après refroidissement;

3° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids des cendres trouvé est multiplié par 10, afin de ramener le dosage à 100 gr. de poivre normal.

II. Dosage de la pipérine.

1° On pèse 50 gr. de poivre, finement moulu;

2° On y mélange intimement 50 gr. de chaux caustique et l'on introduit le tout dans un petit matras avec 150 c. c. de benzine pure cristallisable;

3° On porte à l'ébullition et l'on décante le liquide bouillant sur un filtre;

4° On réitère plusieurs fois l'opération, afin d'épuiser l'alcaloïde, et l'on réunit les benzines filtrées dans une capsule de platine tarée;

5° On évapore au bain de sable, et l'on pèse, après évaporation complète de la benzine;

6° Déduction faite de la tare de la capsule, le poids de pipérine trouvé est multiplié par 2.

On connaît ainsi le taux de pipérine pour 100 gr. de poivre.

La pipérine se doit dissoudre dans l'acide sulfurique pur, concentré, et fournir un liquide jaune clair qui passe au brun foncé et devient vert brunâtre après 24 heures.

§ V. Analyse de la moutarde.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Éther à 65°. — Alcool à 90°.
2. Soude caustique pure.
3. Liqueur titrée alcaline normale (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. II, § II, page 38).
4. Teinture de tournesol sensible (Voir loc. cit.).

CORPS A DOSER.

I. Acidité (acétique).
II. Humidité.
III. Cendres.
IV. Huiles essentielles.
V. Myronate de potassium.
VI. Sulfocyanure de sinapine.
VII. Myrosine.
VIII. Cellulose.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'acidité (acétique).

1° On pèse 20 gr. de moutarde, on les délaie dans 100 c. c. d'eau distillée et l'on filtre;

2° On lave à l'eau distillée chaude, une ou deux fois, et l'on recueille tous les liquides filtrés dans un vase à titrer;

3° On y ajoute la teinture de tournesol nécessaire pour teinter le liquide, et l'on verse dans celui-ci, à l'aide d'une burette graduée, de la liqueur normale de soude caustique titrée, jusqu'à virage au bleu;

4° Le volume de liqueur de soude employé, multiplié par 0,051, indique l'acidité (en acide anhydre) des 20 gr. de moutarde essayée;

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

II. Dosage de l'humidité.

1° On pèse 50 gr. de moutarde dans une capsule tarée;

2° On porte à l'étuve à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids, et l'on pèse exactement une dernière fois.

Déduction faite du poids de la tare de la capsule, la perte constatée représente, pour 50 gr. de moutarde, l'eau et l'acide acétique;

3° On multiplie par 2 pour ramener à 100 gr.;

4° Enfin, on déduit l'acide évalué dans le dosage précédent (Dosage n° 1).

La différence fournit l'eau pour 100 gr. de matière.

III. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de moutarde dans une capsule de platine tarée;

2° On calcine, au moufle du laboratoire, jusqu'à ce que les cendres soient blanches;

3° On pèse après refroidissement. On déduit le poids de la tare de la capsule, et la différence, multipliée par 10, indique les cendres pour 100.

IV. Dosage de l'huile essentielle.

1° On opère sur le résidu fourni par les 50 gr. de moutarde desséchée (Dosage II). On reprend la matière desséchée dans un double filtre taré;

2° On introduit le double filtre avec son contenu dans l'allonge d'un petit appareil Schlœsing (V. Partie 2e, Chap. I, § IV, Dosage VII, nos 2 et suiv., page 270);

3° Le ballon de l'appareil contient de l'éther à 65°. On épuise comme il est d'usage, pendant 3 à 4 heures, le ballon contenant l'éther étant placé dans un bain-marie à 40 ou 50 degrés centigrades;

4° Après épuisement, on conserve le double filtre et le résidu pour les dosages suivants. — Le liquide éthéré est évaporé, au bain-marie, dans le ballon même;

5° On transvase alors la partie non volatilisée au B. M., dans une capsule tarée, et on lave le ballon avec quelques gouttes d'éther;

6° On évapore au bain-marie, et finalement on dessèche à l'étuve à 100°—110°;

7° On pèse après refroidissement. On déduit le poids de la tare. La différence représente l'huile essentielle pour 50 gr. de moutarde.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 2.

V. Dosage du myronate de potassium.

1° Le double filtre, retiré de l'allonge de l'appareil à déplacement avec son contenu, est placé sur un entonnoir;

2° A l'aide d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool à 90° *bouillant*, on épuise la matière, à laquelle ce traitement enlève le myronate de potasse et le sulfocyanure de sinapine (la myrosine est coagulée);

3° L'épuisement terminé, on réduit le liquide alcoolique au bain-marie d'abord, puis enfin au bain de sable, à quelques centimètres cubes : on transvase le liquide, évaporé dans une capsule de platine tarée, et l'on évapore à *presque* siccité au bain-marie;

4° Enfin, on porte à l'étuve, et l'on fait dessécher à 100°—105° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° On pèse la matière refroidie, on déduit le poids de la tare : la différence indique, pour les 50 gr. de matière, le poids total du sulfo-cyanure de sinapine et du myronate de potasse;

6° On multiplie par 2 pour ramener le résultat à 100 gr.;

7° La capsule est alors portée au moufle au rouge *sombre*, afin de détruire le myronate de potassium;

8° On pèse de nouveau après refroidissement, on déduit la tare de la capsule, et le poids trouvé, retranché du poids constaté précédemment (même dosage n° 5), représente le myronate des 50 gr. de matière employés à l'essai.

On multiplie par 2 pour ramener à 100 gr.

VI. Dosage du sulfocyanure de sinapine.

1° On retranche le poids trouvé, pour 100 gr. de myronate de potassium, du poids total (même dosage n° 6) pour l'ensemble du myronate et du sulfocyanure;

2° La différence représente le sulfocyanure de sinapine.

VII. Dosage de la myrosine.

1° Le double filtre taré sur lequel est resté le résidu des traitements éthéré et alcoolique est mis à dessécher à l'étuve à 100°—110° pour chasser l'alcool, puis on pèse;

2° La matière est alors traitée, sur le même double filtre replacé dans sa position primitive, par une dissolution à 1/2 pour cent de soude caustique pure;

3° La myrosine est dissoute, la cellulose non attaquée. Aux lavages à la soude succède un lavage à l'eau bouillante, puis on égoutte, et l'on sèche à 100°—105°;

4° On pèse une seconde fois. La différence entre les deux pesées représente la myrosine pour 50 gr. (1).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 2.

VIII. Dosage de la cellulose.

1° Le filtre intérieur ne contient plus que la cellulose, souillée de matières minérales. On le place dans une capsule tarée et l'on calcine;

2° On pèse après refroidissement. Le poids des matières minérales trouvé est retranché du poids trouvé dans le dosage précédent (n° 4, filtre séché à 100°—105°);

3° La différence constatée représente la cellulose pour 50 gr.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 2.

---

(1) Le poids constaté est noté; on s'en sert dans le dosage suivant pour calculer la cellulose.

EXEMPLES D'ANALYSES DE MOUTARDE NOIRE.

Humidité	6,78	6,90	6,82
Cendres	3,73	3,84	3,70
Huile essentielle	29,22	29,21	29,19
Myronate de potassium	0,61	0,61	0,72
Sulfocyanure de sinapine	10,97	11,19	11,21
Myrosine	28,45	28,70	28,30
Cellulose	20,24	19,55	20,06
	100,00	100,00	100,00

§ VI. Essai du thé.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Éther à 62°.
2. Acide sulfurique pur.
3. Magnésie calcinée.
4. Liqueurs et réactifs indiqués au dosage de l'acide tannique (2e Partie, Chap. VI, § II. page 392).

CORPS A DOSER.

I. Caféine (ou théine).
II. Tannin.
III. Cendres.
IV. Matière insoluble dans l'eau.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de la caféine.

1° On pèse exactement 20 gr. de thé à essayer ;

2° On épuise cette prise d'essai par l'éther, dans un appareil de Schlœsing à déplacement continu, avec toutes les précautions ci-dessus énoncées (Partie 2e, Chap. I, § IV, Dosage VII, nos 2 et suivants, page 270) ;

3° Après un épuisement de 4 ou 5 heures, on arrête l'opération. Le liquide éthéré contenu dans le ballon de l'appareil est d'abord évaporé aux 2/3 au bain-marie ;

4° On mélange le dernier tiers, non évaporé, avec un dixième de son volume d'acide sulfurique à 10 o/o (10 c. c. d'acide sulfurique monohydraté et 90 c. c. d'eau);

5° On recueille la dissolution acide, après séparation des deux couches, en se servant à cet effet d'une pipette effilée;

6° On réitère deux ou trois fois encore le même traitement, on réunit les liquides acides dans une capsule de porcelaine, et on y ajoute par petites portions, et avec précaution, un notable excès de magnésie calcinée;

7° On évapore à sec au bain-marie bouillant. Le résidu sec se compose de caféine mélangée de magnésie caustique, sulfatée ou combinée à du tannin;

8° Ce résidu total est introduit dans un filtre à plis, lequel est placé à son tour dans l'allonge de l'appareil de Schlœsing, puis on épuise avec de l'éther, pendant 2 heures et demie environ;

9° Le liquide éthéré est alors transvasé dans une capsule légère tarée, puis évaporé spontanément, d'abord, et pour terminer, à une douce chaleur;

10° On pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît la caféine contenue dans 20 gr. de thé employés à l'essai.

On rapporte à 100 gr. en multipliant par 5.

II. Dosage du tannin.

1° On pèse exactement 1 gr. de matière. On fait bouillir dans un petit ballon, avec 10 c. c. d'alcool, et l'on ajoute ensuite 60 c. c. d'eau distillée;

2° On porte à nouveau à l'ébullition, pendant 10 minutes, on filtre, et on lave à l'ébullition avec 50 c. c. d'eau bouillante;

3° On ajoute à la liqueur filtrée 20 c. c. de la liqueur d'acétate de zinc et l'on fait bouillir;

4° On jette sur un filtre, et on lave parfaitement à l'eau bouillante;

5° Les eaux de lavage ne doivent pas se colorer d'une façon notable par le sulfate de fer ;

6° Le précipité est dissous dans 120 c. c. d'acide sulfurique à 3 o/o, bouilli au préalable dans le ballon même dans lequel s'est effectuée la précipitation.

A cet effet, on dissout la matière à l'aide de 60 c. c. seulement, les 60 autres étant réservés pour le lavage ;

7° Après la filtration, on complète les 125 c. c., et l'on agite pour rendre homogène. Enfin, on emplit une burette graduée à l'aide de ce liquide ;

8° On mesure, dans un vase à titrer, 10 c. c. de liqueur d'iode, et l'on y ajoute 5 c. c. de potasse à 40° ;

9° A l'aide du liquide préparé contenu dans la burette, on neutralise la liqueur d'iode, en s'arrêtant au moment où la liqueur vire à la couleur rose-rouge (il faut un peu d'habitude pour se faire à ce changement de teinte) ;

10° En opérant le titrage de la liqueur d'iode à l'aide d'une solution de tannin purifié (0 gr. 125 traités comme ci-dessus), une simple proportion fournira le tannin réel contenu dans le thé essayé.

On ramènera à 100 gr. de substance par un calcul approprié.

III. Dosage des cendres.

1° On pèse 5 gr. de thé dans une capsule de platine tarée ;

2° On incinère directement au moufle chauffé au rouge-sombre ;

3° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids des cendres des 5 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

IV. Dosage de l'insoluble dans l'eau.

1° On fait bouillir 20 gr. de thé avec 150 c. c. d'eau ;

2° On filtre par décantation sur un double filtre taré

(deux filtres de même poids l'un dans l'autre), et l'on réitère 2 ou 3 fois le même traitement ;

3° On dessèche alors la matière épuisée, à l'étuve à 100°—110°, et l'on pèse, qnand on est certain d'avoir évaporé toute l'eau ;

4° Le poids de matière sèche, multiplié par 5, donne, pour 100 gr. de thé, le poids des matières insolubles dans l'eau.

CHAPITRE HUITIÈME.

MATIÈRES GRASSES.

SOMMAIRE : I. TITRAGE DES GRAISSES ET SUIFS. II. ANALYSE DES HUILES. III. ANALYSE DU LAIT. IV. ESSAI DES CIRES. V. ANALYSE DES SAVONS.

§ I. Titrage des graisses et suifs.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser. —Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Soude caustique à 36° Baumé.
2. Alcool à 40° centésimaux.
3. Acide sulfurique étendu (1/4 d'acide, 3/4 d'eau).

CORPS A DOSER.

L'usage commercial est d'acheter les suifs et les graisses au degré. Le degré consiste dans le point de fusion, déterminé très exactement. Nous n'indiquerons donc que la marche nécessaire au titrage. Nous donnerons ensuite le tableau de M. Chevreul, permettant d'évaluer approximativement la relation de l'acide solide et de l'acide liquide (Acide stéarique et oléique).

MARCHE DE L'OPÉRATION.

1° On pèse 50 gr. de matière ;

2° On les fait fondre dans une capsule de porcelaine d'un litre et demi de capacité jusqu'aux premières vapeurs grasses ;

3° On mélange, dans une éprouvette graduée, 25 c. c. d'alcool à 40° avec 40 c. c. de soude à 36° B., et l'on verse avec précaution ce mélange sur le suif très chaud ;

4° On agite sans cesse, jusqu'à formation complète du savon ; puis on éteint le feu, et l'on ajoute 1 litre d'eau distillée;

5° On fait bouillir le tout pendant 45 minutes ;

6° On ajoute alors un excès d'acide sulfurique étendu, et on laisse refroidir ;

7° La matière refroidie est enlevée, puis introduite dans une petite capsule de porcelaine et fondue de nouveau ;

8° Après refroidissement, on éponge le gâteau d'acides solides avec du papier buvard, et on le pèse.

Le poids, multiplié par 2, donne la somme, pour cent, des acides gras contenus dans la graisse employée ;

9° On introduit un morceau de ces acides gras gros comme une noix, dans un tube à essai, et on le fait fondre;

10° On plonge dans la substance fondue un thermomètre bien sensible et permettant d'évaluer d'une façon bien nette le dixième de degré centigrade.

On garantit, pendant l'opération, le tube à essai contre les courants d'air trop brusques qui pourraient survenir, en le plaçant dans un bouchon de liège reposant lui-même sur un bocal contenant un peu de coton cardé ;

11° En observant attentivement le thermomètre, on verra, à un certain moment, la colonne mercurielle s'arrêter dans sa marche descendante, puis remonter de quelques dixièmes de degrés, pour redescendre ensuite définitivement.

Le point de fusion est le point de la tige thermométrique que le mercure atteint en remontant de la faible quantité mentionnée plus haut.

Tableau permettant (le titre d'un suif étant connu) de déterminer approximativement les proportions des acides solides et liquides (CHEVREUL).

Acide oléique.	Acide concret.	Se trouble à	Se fige à	Acide oléique.	Acide concret.	Points de fusion.	Acide oléique.	Acide concret.	Points de fusion.	Acide oléique.	Acide concret.	Points de fusion.
		0	0			0			0			0
99	1	+2	0	74	26	35,5	49	51	44,3	24	76	49,5
98	2	7	+2	73	27	36	48	52	44,5	23	77	49,8
97	3	7	3	72	28	36,5	47	53	45	22	78	50
96	4	7,5	5	71	29	37	46	54	45	21	79	50
95	5	9,5	7	70	30	37,5	45	55	45,7	20	80	50.2
94	6	11	8	69	31	38	44	56	46	19	81	50,3
93	7	15	9	68	32	38,5	43	57	46,3	18	82	50,7
92	8	15	10	67	33	38,7	42	58	46.5	17	83	51
91	9	16	14	66	34	39	41	59	46,5	16	84	51,5
90	10	21	17	65	35	39,5	40	60	46,7	15	85	51,8
89	11	25	18	64	36	39.7	39	61	47	14	86	52
88	12	26	21	63	37	40	38	62	47,7	13	87	52
87	13	26	24	62	38	40	37	63	47,7	12	88	52,5
86	14	27	25,5	61	39	41	36	64	47,8	11	89	52.5
85	15	28	26,5(1)	60	40	41	35	65	48	10	90	53
84	16	30	27.5	59	41	41,7	34	66	48	9	91	53
83	17	30	28,5	58	42	42	33	67	48,2	8	92	53,2
82	18	32	29,5	57	43	42	32	68	48,3	7	93	54
81	19	32	30,5	56	44	42,2	31	69	48,5	6	94	54
80	20	32,5	31,5	55	45	42,5	30	70	48.5	5	95	54
79	21	35	32	54	46	43	29	71	48,5	4	96	54.2
78	22	35	33	53	47	43,5	28	72	48,5	3	97	54.7
77	23	36	34	52	48	43,7	27	73	48,7	2	98	55
76	24	36	34,5	51	49	44	26	74	49,2	1	99	55
75	25	36,5	35,5	50	50	44	25	75	49,5			

(1) A partir de ce nombre les degrés sont des points de fusion.

§ II. Analyse des huiles.

Nota. Nous ne donnerons que peu d'extension à ce paragraphe. Les essais des huiles ne sont pas suffisamment nets pour être exécutés avec certitude. Nous indiquerons donc seulement la méthode que nous avons publiée en 1883 dans le numéro du mois de novembre du Journal de Pharmacie et de Chimie, pour le dosage des acides gras libres dans l'huile. Nous indiquerons ensuite une méthode employée avec succès pour la recherche des huiles de résine (ou de la résine) dans un mélange. Enfin, nous donnerons la méthode d'essai de l'huile d'olive, employée généralement dans les laboratoires. Nous aimons mieux nous abstenir de recopier diverses autres méthodes, qui ne nous ont jamais fourni de bons résultats, et ne décrire que des procédés dont la réussite est absolue. Nous décrirons enfin un essai spécial que l'on fait subir aux huiles employées en teinture, (rouge turc, etc.) afin de déterminer leur valeur dans ces cas spéciaux.

Réactifs nécessaires. — Essais à effectuer. — Marche méthodique.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solutions alcooliques saturées :

1° d'acétate de rosaniline ;

2° d'acétate neutre de plomb.

2. Solution d'acide sulfureux dans le pétrole.

Préparation : 1° On mélange dans une fiole de verre 150 c. c. d'acide sulfurique pur et concentré avec autant de pétrole rectifié, d'une densité de 800. On bouche le flacon;

2° Après un contact de quinze jours, *au moins* (on agite de temps à autre), le pétrole surnageant est éclairci; on décante pour séparer du dépôt noir qui s'est formé; le liquide décanté possède alors une forte odeur d'acide sulfureux.

3. Solution huileuse titrée d'acide oléique.

Préparation : 1° Dans un petit ballon de 100 c. c., taré au préalable, on pèse exactement 10 gr. d'acide oléique pur, *complètement exempt d'oléine, et se dissolvant par conséquent en toutes proportions dans l'alcool à* 95°;

2° On parfait le volume de 100 c. c. à la température ordinaire, avec de l'huile de colza *brut* (*ne contenant pas d'acide gras libre*). Cette solution contient donc 1 gr. d'acide oléique pur dans 10 c. c. de liqueur.

4. Pétrole rectifié (D = 800). — Alcool à 90°.

5. Mercure métallique.

6. Acide azotique pur à 40° Baumé.

7. Cire vierge séchée à 100°—110°.

8. Solution concentrée de chlorure de sodium.

ESSAIS A EFFECTUER.

I. Prise de la densité.
II. Recherche et dosage des acides gras libres.
III. Recherche de la résine ou des huiles de résine.
IV. Solidification par l'acide azotique — nitreux.
V. Détermination de la quantité d'acide sulfo-gras contenu dans l'huile (1).

MARCHE MÉTHODIQUE.

I. Prise de la densité

Il existe à cet effet dans le commerce des densimètres spéciaux permettant de prendre avec une très grande exactitude le degré densimétrique des huiles. Ce degré, et la température à laquelle on fera l'essai, sont notés exactement.

II. Recherche et dosage des acides gras libres.

1° On mesure dans un tube à essai 10 c. c. environ d'huile à essayer;

2° On y ajoute cinq à six gouttes de solution alcoolique d'acétate de rosaniline;

3° On agite fortement pour bien mélanger;

(1) Cet essai est spécial aux huiles (tournante, par exemple) employées en teinture (rouge turc).

4° On met au bain-marie bouillant pendant environ un quart d'heure pour chasser toute trace d'alcool;

5° On laisse reposer pendant douze heures, puis on filtre.

La coloration rose de l'huile filtrée indique la présence d'acide gras libre.

Pour doser cet acide gras, on opère ainsi :

1° Dix centimètres cubes d'huile à analyser sont additionnés dans un tube d'essai de 1 c. c. de solution alcoolique concentrée d'acétate de rosaniline;

2° On agite fortement pour bien mélanger les liquides, on met au bain-marie bouillant pendant environ 1 heure, afin de chasser jusqu'à la dernière trace d'alcool;

3° On lave avec du pétrole rectifié (Densité 800 environ et l'on amène, à l'aide de ce liquide, le volume total à 100 c. c.;

4° On prélève alors 10 c. c. de liquide (ou plus ou moins suivant l'intensité de la coloration) et l'on étend, dans un verre à titrer, à l'aide de pétrole rectifié, de façon à obtenir un volume d'environ 100 à 120 c. c.;

5° Avec une burette remplie de la solution d'acide sulfureux dans le pétrole on verse ce liquide, goutte à goutte, jusqu'à *virage* bien net;

6° Après avoir noté le volume de disolution nécessaire à cet effet, on répétera l'expérience avec 10 c. c. de la solution huileuse d'acide oléique, et l'on notera encore avec précaution le volume de solution sulfureuse employé dans ce cas. Celui-ci correspondra donc à 0 gr. 100 d'acide oléique;

7° Une simple proportion directe permettra de suite de calculer à combien d'acide libre correspond le réactif employé dans la première expérience.

On ramènera à 1000 c. c. d'huile à essayer en multipliant par 1000 le résultat obtenu (car en réalité on aura opéré sur 1 c. c. d'huile).

III. Recherche de la résine ou des huiles de résine.

1° Mesurer dans un tube à essai 10 c. c. d'huile, environ;

2° Y ajouter 10 c. c. d'alcool à 90°, et agiter fortement;

3° Laisser reposer jusqu'à ce que la séparation soit effectuée ;

4° Décanter l'alcool à l'aide d'une pipette effilée ;

5° Essayer si cet alcool donne un précipité par la solution alcoolique d'acétate neutre de plomb.

Nota. Cet essai ne fournit d'indication qu'à la seule condition que l'huile ne contienne pas d'acide gras libre. Un précipité blanc est alors caractéristique de la présence de la résine ou de l'huile de résine.

IV. Solidification par l'acide nitrique-nitreux.

1° On pèse 10 gr. d'huile dans un vase à analyse taré ;

2° On y ajoute 5 c. c. d'acide azotique à 40° B. ;

3° On mesure, à l'aide d'une pipette jaugée très fine, 1/2 c. c. de mercure métallique que l'on ajoute au mélange ;

4° Lorsque le mercure est dissous, on agite vigoureusement pendant trois minutes environ : on attend 20 minutes, et l'on agite encore fortement pendant 1 minute ;

5° Enfin on laisse reposer, dans un endroit frais, et après 24 heures, on examine la dureté de l'acide gras.

On note l'état de cet acide (solidité, dureté, etc.).

V. Dosage des acides sulfo-gras (contenus dans l'huile destinée à la teinture).

1° On pèse 10 gr. de l'huile à essayer ;

2° On y ajoute, dans une capsule, 75 c. c. de solution concentrée de chlorure de sodium et 25 gr. de cire absolument desséchée à 100°—110° ;

3° On chauffe le tout au bain-marie. Les sulfo-ricinate, sulfo-térébate, etc., étant insolubles dans l'eau saturée de sel marin, se séparent à la surface du liquide, et se combinent à la cire ;

4° Après refroidissement, on enlève le gâteau de cire que l'on dessèche sur du papier à filtrer, et l'on pèse ;

5° On déduit le poids de cire employé, et la différence représente l'acide sulfo-gras des 10 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

§ III. Analyse du lait.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide acétique cristallisable.
2. Alcool à 40° centésimaux.
3. Alcool absolu.
4. Éther à 62°.
5. Liqueur de Fehling titrée (Voir Partie 2e, Chap. I, § IV, page 261).
6. Solution de nitrate de bioxyde de mercure dans l'eau distillée.
7. Silice précipitée sèche et pulvérulente, récemment calcinée.

CORPS A DOSER.

I. Densité.
II. Matière sèche.
III. Cendres.
IV. Beurre.
V. Caséine.
VI. Lactose.
VII. Albumine.
VIII. Lactoprotéine.

NOTA. Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas de passer en revue les diverses falsifications que l'on fait éprouver au lait. Nous indiquerons seulement en passant, une fraude que nous avons découverte, et que nous avons, dans une communication à l'Académie des sciences, le 13 août 1883, dénoncée à cette illustre assemblée.

Elle consiste à ajouter au lait une certaine quantité de sirop de glucose et, à la faveur de ce dernier produit, une proportion d'eau suffisante pour ramener à la densité du lait normal le mélange total.

Une pareille falsification introduit dans le liquide une certaine quantité de dextrine, provenant de la saccharification toujours incomplète des matières féculentes destinées à la fabrication du sirop de glucose. On peut mettre cette dextrine en évidence en dosant d'une

part le lactose, comme il sera dit ci-dessous, puis, en réitérant l'opération aprés inversion sulfurique, absolument comme s'il s'agissait d'une confiture (voir à cet article).

Au reste, pour plus de détails, on peut se reporter à la note originale insérée dans le numéro du 16 août 1883 du Moniteur industriel (1).

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Détermination de la densité.

On détermine la densité du lait à l'aide d'un densimètre ordinaire. Le lait normal possède une densité de 1032 à 1035 environ.

II. Dosage de la matière sèche.

1° On mesure exactement, à l'aide d'une pipette à deux traits, 20 c. c. de lait. On introduit cet essai dans une capsule de porcelaine tarée;

2° On y ajoute 2 gr. de silice précipitée sèche, calcinée au préalable, et pesée rigoureusement;

3° On ajoute quelques gouttes d'alcool pur pour faciliter le mélange, et l'on forme, à l'aide d'un fil de platine assez fort, une bouillie bien homogène;

4° On porte le tout à l'étuve, munie d'un régulateur, et réglée à 100°—105° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° Lorsque la dessication est complète, on retranche du poids total le poids de la capsule vide, majoré de celui de la silice employée;

6° La différence représente la substance sèche contenue dans les 20 c. c. de lait.

On multiplie par 50 pour ramener à 1 litre de lait.

III. Dosage des cendres.

1° On mesure exactement 20 c. c. de lait, que l'on introduit dans une capsule de platine tarée exactement;

2° On évapore lentement, d'abord, au bain de sable, en ayant soin de surveiller l'opération pour éviter la déperdition du liquide chauffé.

(1) Moniteur Industriel, 11, Rue Nouvelle, Paris.

3° Lorsque la presque totalité du liquide est volatilisée, on porte au moufle, au rouge sombre, et peu à peu on élève la température au rouge cerise;

4° Lorsque les cendres sont absolument blanches, on laisse refroidir, et l'on pèse;

5° Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît pour 20 c. c de lait, le taux de cendres.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 10.

IV. Dosage du beurre.

1° On mesure 20 c. c. de lait à l'aide d'une pipette bien juste, à deux traits de jauge;

2° On les introduit dans un ballon jaugé de 100 c. c.;

3° On ajoute de l'eau distillée pour former ce volume, et l'on renverse le tout dans un verre à analyse;

4° On ajoute alors 6 gouttes (rigoureusement) d'acide acétique cristallisable, et l'on agite (le tout à froid);

5° Il se forme un coagulum qui se dépose rapidement. On filtre;

6° Le liquide filtré est mis de côté, et étiqueté sous le nom de *sérum*.

On se garde bien de laver le coagulum avant d'avoir enlevé au préalable le liquide dont il s'agit, car il ne faut par oublier que le sérum filtré fait partie d'un volume formé de 100 *c. c. de liqueur;*

7° On lave à part le coagulum avec un peu d'eau distillée, et cela avec le moins possible, afin de ne pas dissoudre des traces de caséine, et l'on termine le lavage avec de l'eau alcoolisée marquant 40° à l'alcoomètre; enfin tout le liquide de lavage, alcoolique ou non, est réjeté.

L'eau alcoolisée contracte le coagulum, et permet de l'enlever du filtre bien égoutté, sans la moindre perte;

8° On étale le filtre encore humide sur une plaque de verre, puis on enlève la matière à l'aide d'une petite spatule de platine et on l'introduit dans une petite capsule à bec (8 à 9 centimètres de diamètre);

9° On épuise ce coagulum par de l'éther, mélangé avec

10 o/o d'alcool absolu, en ayant soin d'opérer par décantation : on filtre le liquide éthéro-alcoolique sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre) et l'on recueille le liquide filtré dans une capsule de platine assez vaste, et tarée exactement ;

10° On laisse la majeure partie de l'éther s'évaporer spontanément, puis on continue au bain-marie, et l'on termine à l'étuve à 100°—105° ;

11° On pèse après refroidissement complet. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids de beurre contenu dans 20 gr. de lait.

On multiplie par 50 pour ramener à 1000 c. c.

V. Dosage de la caséine.

1° Le double filtre taré sur lequel on a filtré le coagulum épuisé par le mélange éthéro alcoolique (dosage précédent, n° 9) est desséché à l'étuve à 100°—105° ;

2° Après dessication complète, on pèse. Le poids trouvé représente la caséine pour les 20 c. c. de lait.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 50.

VI. Dosage de la lactose.

1° Le sérum que l'on a mis à part (voyez dosage IV, n° 6) est introduit dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube ;

2° On mesure d'autre part, à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits, 5 c. c. de liqueur de Fehling, que l'on introduit dans un tube à essai (20 centimètres de long, diamètre 20 m/m) ;

3° On fait bouillir ce liquide, et l'on décolore, à l'ébullition, en versant le *sérum* contenu dans la burette, avec toutes les précautions indiquées précédemment (voir Partie 2e, Chap. I, § IV, Dosage XI, page 275) ;

4° On note le volume de sérum employé à la décoloration : on sait qu'il contient 0 gr. 03435 de lactose ;

5° On calcule par proportion directe la lactose contenue

dans 100 c. c. du même liquide (soit, par le fait, dans 20 c. c. de lait).

On ramène à 1 litre de lait en multipliant par 50.

VII. Dosage de l'albumine.

1° On mesure exactement 50 c. c. de sérum. On emploie à cet effet, si l'on est à court de ce produit, le restant du contenu de la burette;

2° On fait bouillir cet essai dans un petit ballon de verre, en ayant soin d'agiter fréquemment, pour empêcher l'adhérence au verre d'une portion de la matière coagulée;

3° On laisse le précipité se rassembler, puis on filtre sur un double filtre taré (deux filtres de même poids l'un dans l'autre);

4° On lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool, puis à l'éther : enfin, on met dessécher à l'étuve à 100°—105°, et l'on pèse;

5° Le poids trouvé après dessication complète représente l'albumine contenue dans 10 c. c. de lait.

On ramène à 1 litre en multipliant par 100.

VIII. Dosage de la lacto-protéine.

1° Le sérum bouilli et séparé de l'albumine (dosage précédent) est réuni aux eaux de lavage de la même opération;

2° On y verse *deux* ou *trois* gouttes (*rigoureusement*) de nitrate de bioxyde de mercure acide, bien exempt de sels de protoxyde;

3° Il se forme un précipité de lactoprotéine combinée à de l'oxyde de mercure. Un excès de réactif dissoudrait en partie le précipité;

4° On filtre sur un double filtre taré. On lave avec de l'eau, contenant 1 o/o d'acide azotique, puis à l'eau pure, tant que l'on voit se former un précipité par addition d'un peu d'hydrogène sulfuré : enfin on lave à l'alcool, et finalement à l'éther;

5° On sèche à l'étuve à 100°—105°. On pèse et l'on retranche du poids trouvé 20 pour cent d'oxyde de mercure.

La différence égale la lactoprotéine contenue dans 10 c. c. de lait.

On ramène à 1000 c. c. en multipliant par 100.

VARIATIONS DE COMPOSITION DU LAIT DE VACHE
(d'après MM. Millon et Commaille).

	Maximum	*Minimum*	*Moyenne.*
Beurre	53,00	38,00	40,00
Caséine	36,83	33,90	35,00
Lactose	48,56	41,64	44,25
Albumine.	»	»	5,25
Lactoprotéine	»	»	»
Cendres	8,42	6,10	7,03

pour 1000 c. c.

§ IV. Essai des cires.

Réactifs nécessaires. — Corps à rechercher. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution concentrée de carbonate de soude pur.

2. Lessive de potasse, densité 1,200.

3. Solution saturée de chlorure de sodium.

4. Mélange d'eau et d'alcool, d'une densité exacte de 0,970.

5. Acide azotique concentré.

6. Ammoniaque pure.

7. Alcool à 90°.

8. Solution alcoolique d'acétate de plomb neutre.

9. Solution titrée $\frac{N}{10}$ de soude caustique alcoolique.

On la prépare et on la titre comme il est indiqué au § II du Chapitre II, Livre 1er, Partie 1re, pages 37 et 38, mais en diluant au dixième, et en n'employant que de l'alcool, au lieu d'eau.

10. Solution alcoolique neutre de phénol-phtaléine.

CORPS A RECHERCHER.

I. Résine de pin.
II. Cire du Japon.
III. Acide stéarique.
IV. Suif.
V. Paraffine.
VI. Dosage de l'acide cérotique.

} additions frauduleuses.

MARCHE MÉTHODIQUE DE L'ESSAI.

1° On fait bouillir pendant 5 minutes un morceau gros comme une noix de la cire en question avec une dissolution concentrée de carbonate de soude.

A. Il se produit une émulsion qui persiste même après le refroidissement; la cire est falsifiée avec de la résine de pin, du suif, de l'acide stéarique ou de la cire du japon.

B. La cire flotte complètement sur le liquide après refroidissement, sous forme d'une couche de graisse; le liquide n'est qu'un peu coloré en jaune; la cire est pure ou elle peut être falsifiée avec de la paraffine ou de l'ozokérite.

Si l'on se trouve dans le cas A, on fait bouillir pendant quelques minutes la cire en question avec de la lessive de potasse moyennement concentrée, puis on y ajoute un peu de solution saturée de chlorure de sodium.

α) Le savon se sépare en gros flocons. Toutes les substances mentionnées en A peuvent être présentes, excepté la cire du Japon.

β) Si l'on est en présence de ce dernier produit, le savon formera un magma très finement granuleux, phénomène que l'on observera facilement avec un peu d'habitude. — Pour plus de certitude, on détermine le poids spécifique de la cire en question, en plongeant un peu de cire dans un mélange alcoolique d'une densité de 0,970. — Si la cire s'enfonce, on reconnaît à ces deux phénomènes (poids spécifique et aspect du savon) la cire du Japon.

Si le savon est en gros flocons comme on l'a dit en α, on recherche tout d'abord la résine de pin avec l'acide azotique.

Un morceau de cire gros comme une noix est introduit dans un petit tube à essai, et bouilli pendant un quart d'heure avec de l'acide azotique concentré. On projette ensuite de l'eau froide sur la cire qui flotte à la surface, et celle-là se solidifie, de sorte que le liquide peut être décanté. Par l'effet du refroidissement, ou immédiatement lorsque l'on ajoute de l'eau, il se précipite un corps jaunâtre floconneux, qui se dissout dans l'ammoniaque caustique avec une couleur brun-rouge, — si la cire est falsifiée avec de la résine de pin.

Ce produit, en effet, se dissout, à l'ébullition dans l'acide azotique concentré, en dégageant des vapeurs hypo-azotiques; de la solution on précipite avec de l'eau un corps jaunâtre, floconneux, qui se dissout dans l'ammoniaque caustique avec une couleur rouge de sang ou rouge-brun.

Si le résultat est négatif, on procède à la recherche de l'acide stéarique. A cet effet, on fait dissoudre à chaud la cire dans l'alcool. On laisse refroidir complètement, on filtre et l'on mélange le liquide filtré avec de l'eau.

La présence de l'acide stéarique donne alors lieu à un trouble laiteux. Le liquide doit rester absolument limpide en présence de cire pure.

Si la cire renferme de la paraffine ou de l'ozokérite, elle flottera sur un mélange alcoolique D = 0,961. Si elle s'enfonce, il n'y a pas lieu de soupçonner cette fraude.

Enfin, le suif peut se reconnaître à la présence de l'acide oléique. Pour la mettre en évidence, on saponifie 15 gr. de cire avec 100 gr. de lessive de potasse D = 1,200. Après une demi-heure, il s'est produit une masse savonneuse que l'on brasse encore pendant une demi-heure environ ; enfin, on fait bouillir.

On décompose le savon formé avec de l'eau froide, et un peu d'acide sulfurique étendu, et l'on maintient le mélange continuellement en ébullition jusqu'à ce que la graisse qui surnage soit devenue claire; après le refroidissement on peut enlever celle-ci. Maintenant on fait fondre la couche de graisse au bain-marie, et en remuant continuellement, on y

ajoute de la litharge finement pulvérisée, jusqu'à ce que la masse n'en absorbe plus, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle ne se décolore plus.

On introduit la masse contenant un savon de plomb dans un ballon que l'on peut boucher; on l'arrose avec de l'éther, et l'on abandonne à l'action de ce liquide pendant trois heures, en ayant soin d'agiter fréquemment.

On filtre et l'on recherche dans l'éther filtré l'oléate de plomb qui est soluble dans ce véhicule.

Si la cire a été mélangée avec 8 à 10 o/o de suif, l'hydrogène sulfuré fournira un précipité noir-brun, qui ne laissera aucun doute. On n'aura qu'une coloration plus ou moins foncée, si la proportion de suif est inférieure. Mais comme, au-dessous de cette proportion, la fraude n'a pas de sérieuse raison d'être (la différence des prix étant trop minime), cet essai peut être considéré comme très suffisant.

Densités des mélanges de cire et de suif.

Densités.	Cire renfermant o/o suif.	Densités.	Cire renfermant o/o suif.
0,962	0	0,914	75
0,951	25	0,876	100
0.934	50		

Densités des mélanges de cire et de paraffine.

Densités.	Cire renfermant o/o paraffine.	Densités.	Cire renfermant o/o paraffine.
0,871	100	0,942	25
0,893	75	0,948	20
0,920	50	0,969	0

I. Dosage de l'acide cérotique.

1° On pèse 5 gr. de cire. On les fait dissoudre dans un petit ballon de verre, à l'aide d'alcool pur à 90°, en chauffant au bain-marie;

2° On y ajoute une ou deux gouttes d'indicateur phénol-phtalique, et l'on verse goutte à goutte, jusqu'à coloration rouge, de la liqueur titrée alcoolique de soude contenue dans une burette graduée en 1/10 de centimètres cubes;

3° Le volume de liqueur titrée de soude employé, multiplié par 0,041, donne l'acide cérotique pour les 5 gr. de cire employée (Hübl).

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. D'après O. Hehner, les cires doivent contenir en moyenne 14,5 d'acide cérotique.

L'addition de paraffine doit donc affaiblir ce titre; tandis que par exemple l'acide stéarique doit l'élever notablement.

§ V. Analyse des savons.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Alcool à 90°.

2. Silice précipitée sèche, pulvérulente, desséchée récemment à 250°.

3. Acide sulfurique pur.

4. Stéarine pure bien sèche.

5. Liqueur titrée d'acide oxalique normale (Voir Partie 1re, Chap. II, § II, page 38).

6. Teinture de tournesol sensible (V. loc. cit.).

7. Alcool absolu.

8. Carbonate de soude pur et sec.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Acides gras.
III. Alcali total (soude ou potasse).
IV. Glycérine.
V. Cendres.
VI. Recherche de l'alcali libre.
VII. Recherche de la résine.

Nota. Les savons blancs sont quelquefois veinés à l'aide de substances étrangères destinées à leur donner l'aspect du savon de Marseille : l'indigo, par exemple. On reconnaît ce corps à l'action de l'acide azotique qui le décolore avec la plus grande facilité.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 5 gr. de savon découpé que l'on fait dissoudre dans l'alcool à 90°;

2° On pèse d'autre part une capsule de porcelaine (diamètre 7 centimètres) avec environ 2 gr. de silice sèche pulvérulente, obtenue par précipitation. Cette silice fait donc partie de la tare. On a soin de la calciner peu de temps avant l'expérience, pour lui enlever les dernières traces d'eau qu'elle peut retenir;

3° On incorpore la solution alcoolique de savon, et l'on fait une bouillie homogène en remuant à l'aide d'un gros fil de platine;

4° On porte à l'étuve à 100°—105° jusqu'à cessation de perte de poids;

5° La matière étant totalement desséchée, on pèse exactement;

6° La différence constatée entre le poids primitif total (capsule, silice et matière essyayée) et le poids final après dessication, indique l'eau contenue dans les 5 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

Nota. On conserve la matière sèche pesée pour la recherche de l'alcali libre (n° VI).

II. Dosage des acides gras.

1° On pèse 20 gr. de savon découpé en petits morceaux, que l'on place dans un petit ballon de verre d'une capacité de 1 litre environ;

2° On y ajoute 500 c. c. environ d'un mélange formé de 2/3 d'eau et 1/3 d'acide sulfurique pur, mono-hydraté;

3° On introduit encore dans le ballon 10 gr. exactement pesés d'acide stéarique pur, bien sec. — On fait fondre le tout sur le bain de sable en agitant souvent jusqu'à ce que toute la matière soit liquéfiée, afin d'éviter les soubresauts;

4° Lorsque toute la matière est bien fondue, que les acides gras provenant de la décomposition du savon, mélangés à l'acide stéarique ajouté, surnagent sous forme de couche huileuse, on retire le ballon du feu, et l'on renverse le tout dans un verre à analyse à pied;

5° Lorsque l'essai est complètement refroidi, les acides gras sont solidifiés, et se présentent sous forme d'un gâteau plus ou moins épais;

6° On enlève celui-ci, on le sèche à l'aide de papier buvard, et on le fait fondre à nouveau dans une petite capsule;

7° On laisse refroidir, et le gâteau, solidifié à nouveau, puis séché à l'aide de papier buvard, est pesé;

8° On en soustrait les 10 gr. d'acide stéarique employés; la différence indique le quantum d'acides gras contenus dans les 10 gr. de savon essayé.

On multiplie par 10 pour ramener à 100.

III. Dosage de l'alcali total (potasse ou soude).

1° On pèse 10 gr. de savon dans une capsule de platine tarée;

2° On calcine (1) dans le moufle du laboratoire, afin d'obtenir des cendres bien blanches, et l'on reprend par de l'eau distillée dans un petit ballon. On fait bouillir;

3° La dissolution ainsi obtenue est introduite sans perte, dans un vase à titrer, additionnée d'eau distillée et de quelques gouttes de teinture de tournesol sensible;

4° A l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, on verse de la liqueur normale d'acide oxalique, jusqu'à virage de la couleur à la teinte rouge;

(1) Avec les précautions indiquées au dosage des cendres (Voir plus bas, Dosage V).

5° Le volume de liqueur employé, multiplié par 0,031 (pour les savons à base de soude, ce qui est ordinairement le cas des savons durs) ou par 0,04711 (pour les savons à base de potasse, qui sont ordinairement des savons mous), fournit la quantité d'alcali (potasse ou soude) contenu dans les 10 gr. de savon à essayer.

On multiplie par 10 pour ramener à 100 gr.

IV. Dosage de la glycérine.

1° On pèse exactement 25 gr. de savon, que l'on fait dissoudre dans le moins d'eau possible. On effectue cette opération dans un petit ballon de 500 c. c. de capacité;

2° On précipite la matière grasse par l'acide sulfurique étendu, dont on a soin de ne pas ajouter un trop grand excès.

Nous multiplions par 0,092 *le chiffre des acides gras trouvés (résultat* o/o *gr. de savon du Dosage II) et nous divisons par* 4. *Le chiffre trouvé indique la proportion d'acide sulfurique mono-hydraté à peser pour décomposer le savon; on y ajoute* 1 *gr. au plus, à titre d'excès de réactif.*

3° On filtre. On lave à l'eau distillée à laquelle on ajoute 1/10 d'acide sulfurique et l'on sature finalement par le carbonate de soude sec et pur;

4° On évapore à une douce chaleur, on reprend le résidu sec par l'alcool absolu, on filtre et on évapore la solution alcoolique au bain-marie dans une capsule de porcelaine tarée;

5° Après complète évaporation, on pèse la glycérine qui reste comme résidu.

Le poids trouvé, déduction faite de la tare de la capsule, est ramené à 100 gr de savon, en multipliant par 4.

V. Dosage des cendres.

1° On pèse 5 gr. de matière dans une capsule de platine tarée;

2° On laisse d'abord la totalité de l'eau s'évaporer au bain de sable; puis, alors seulement, et avec de grandes précautions, afin que la matière ne s'échappe pas par dessus

les bords de la capsule, on incinère, peu à peu, au moufle, en élevant progressivement la température ;

3° Lorsque les cendres sont tout à fait blanches, on pèse, après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids de cendres que peuvent fournir 5 gr. de matière.

On multiplie par 20 pour ramener à 100 gr.

VI. Recherche de l'alcali libre.

1° La matière sèche obtenue dans le dosage de l'eau (Dosage n° 1, nota) est traitée, dans la capsule même qui la contient, par le sulfure de carbone en quantité suffisante pour la delayer, et la rendre à l'état de bouillie claire ;

2° On jette sur un filtre, après quelques instants de repos, par décantation ;

3° On réitère le traitement, autant de fois qu'il est nécessaire, pour obtenir un épuisement complet ;

4° Le sulfure de carbone filtré est reçu dans une capsule tarée : on le laisse s'évaporer spontanément à l'air libre ;

5° On termine l'évaporation des dernières traces de cet agent à l'étuve, à 100°—110°, puis on laisse refroidir, et l'on pèse. Déduction faite de la tare de la capsule, on connaît le poids d'alcali libre contenu dans les 5 gr. de matière primitive.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

VII. Recherche de la résine.

1° On coupe 10 grammes de savon à essayer, en petits morceaux, et l'on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique pur ;

2° Lorsque la décomposition est complète, et que l'acide gras flotte à la surface avec la résine, s'il y en a, on ajoute environ 5 parties d'eau, et on laisse refroidir ;

3° On fait refondre, dans une petite capsule, le gateau d'acides gras, enlevé avec précaution, et on le pèse après refroidissement ;

4° On procède alors à l'élimination de la résine sous forme d'acide térébique.

A cet effet, on chauffe le gateau, coupé en fragments, et introduit dans un ballon de verre, avec de l'acide azotique concentré, jusqu'à ce que l'on ait atteint le point d'ébullition;

5° La masse écume, dégageant des flots d'acide hypoazotique. On enlève du feu, lorsque la réaction tumultueuse se produit, et l'on chauffe avec beaucoup de précaution, de façon à faire entrer la masse en fusion tranquille;

6° De temps en temps, on ajoute de l'acide nitrique nouveau, et l'on remue le ballon jusqu'à ce que la formation de vapeurs rouges ait cessé;

7° On verse toute la matière encore chaude dans un verre à pied assez spacieux, et l'on attend son complet refroidissement;

8° On enlève alors le gateau de graisse qui flotte sur la solution foncée d'acide térébique, et on le purifie par une seconde fusion en présence d'acide azotique dans une petite capsule de porcelaine;

9° Le gateau purifié de la sorte, étant refroidi, on l'enlève avec soin, on le dessèche avec du papier à filtre, enfin on le pèse;

10° La différence de poids constatée entre les deux pesées, du gateau primitif et du gateau traité par l'acide azotique, indique *approximativement* la quantité de résine pour 10 gr. de savon employé.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

Nota. Cette méthode ne peut jamais donner des résultats exacts, mais bien des résultats approchés; car, on le voit, l'action de l'acide azotique étant prolongée, il se forme partiellement des composés mal définis par suite de l'altération des acides gras. Mais il n'en est pas moins vrai que la différence de poids trouvé permet d'être fixé d'une manière certaine sur la présence ou sur l'absence de la résine.

CHAPITRE NEUVIÈME.

TEXTILES. CAOUTCHOUC. CUIRS.

SOMMAIRE : I. ESSAI DES TISSUS. II. ANALYSE DES CAOUTCHOUCS. III. ESSAI DES CUIRS.

---

§ I. Essai des tissus.

Réactifs nécessaires. — Recherches à effectuer. — Marche méthodique.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Soude caustique.
2. Potasse caustique.
3. Acide azotique pur et fumant.
4. Chlore (dissolution aqueuse saturée).
5. Ammoniaque pure.
6. Plombate de soude.

Préparation : 1° On fait bouillir du massicot avec de la lessive de soude caustique;

2° On bouche le matras, après ébullition prolongée, et on laisse déposer. Le liquide clair décanté, et additionné d'une certaine quantité d'eau, est mis en réserve.

7. Réactif de Sweitzer.

RECHERCHES A EFFECTUER.

I. Recherche et fixation du rapport entre les fibres d'origine végétale et animale.

II. Recherche des fils de soie et de laine.

III. Recherche des fils de coton, de phormium, de lin et de chanvre.

MARCHE A SUIVRE.

I. Recherche et fixation du rapport entre les fils d'origine végétale et animale.

1° On découpe un carré de 5 millimètres de côté et l'on compte, à l'aide d'une loupe compte-fils, le nombre des fils de chaîne et de trame qui se trouvent dans ce carré ;

2° On pèse 1 gr. de soude caustique pure, que l'on dissout dans 100 c. c. d'eau, puis on fait bouillir le carré d'étoffe dans cette solution ;

3° La laine et la soie (d'origine animale) sont dissous. On compte le nombre des fibres restées intactes. Ce nombre représente les fils d'origine végétale ;

4° Par différence du nombre total des fils, dans le tissu normal, on connaît celui des fibres d'origine animale (soie ou laine).

On ramène à 1 centimètre carré, en multipliant respectivement par 2 les deux chiffres trouvés.

II. Recherche des fils de soie et de laine.

On connaît (essai précédent) le nombre des fibres d'origine animale ; on les différencie ainsi :

1° On fait bouillir un peu du tissu avec du plombate de soude étendu d'eau distillée ;

2° La laine noircit par suite de la formation de sulfure de plomb, au dépens du soufre qu'elle contient. La soie reste intacte ;

3° La soie est dissoute à froid par le réactif de Sweitzer. A froid, la laine reste intacte.

III. Recherche des fils de coton, phormium, lin, chanvre.

Chimiquement, on distingue les fils d'origine végétale :

1° Par l'action de l'acide azotique pur fumant à 40°, qui donne une teinte rouge de sang avec les fibres de jute et de phormium tenax ; il est vrai que le cocotier, le

pandanus, la cordyline, etc., donnent une réaction pareille, mais ils sont moins employés ;

2° Par l'action de la potasse caustique en dissolution (parties égales de potasse et d'eau). Le tissu étant bouilli avec ce liquide, puis desséché entre des doubles de papier buvard, prend une couleur plus ou moins jaune, s'il est composé de chanvre ou de lin. Le coton reste blanc ;

3° Si l'on plonge un tissu dans une solution saturée de chlore, qu'après *une minute* on le retire, qu'on le mette sur une plaque de porcelaine, et qu'on y ajoute un excès d'ammoniaque, le phormium prendra une couleur rouge vif, qui après *une minute* deviendra brune. Le chanvre prend, dans ces conditions, une teinte orangée plus ou moins foncée, sans jamais atteindre la nuance du phormium.

Nota. Tous ces essais différentiels doivent être faits également par comparaison, avec des fibres pures.

§ II. Analyse du caoutchouc.

Réactifs nécessaires.—Corps à doser.—Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide azotique pur et fumant à 40° B.
2. Solution concentrée de chlorure de baryum.
3. Chlorate de potasse.
4. Carbonate de soude pur et sec.
5. Acide chlorhydrique pur et sec.

CORPS A DOSER.

I. Cendres incombustibles.
II. Soufre total.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage des cendres incombustibles.

1° On pèse, dans un petit creuset de porcelaine taré au préalable, 5 gr. de caoutchouc coupé en très petits morceaux ;

2° On calcine au moufle, de façon à brûler les matières organiques et le soufre. Lorsque les cendres sont parfaitement débarrassées des matières combustibles, on laisse refroidir et l'on pèse ;

3° Déduction faite de la tare du creuset, on connaît le poids des cendres incombustibles pour les 5 gr. de matière employée.

On multiplie par 20 pour ramener à 100 gr. de caoutchouc.

Nota. Les caoutchoucs rouges sont souvent colorés avec du sulfure d'antimoine. Dans ce cas les cendres sont sujettes à des variations, suivant la matière d'opérer. Il est bon alors de déterminer qualitativement la nature de la cendre, dissoute au préalable dans de l'eau acidulée avec 1/4 en volume d'acide chlorhydrique.

Si l'on reconnaît l'antimoine, on calcine à nouveau 5 gr., en acidulant à plusieurs reprises les cendres avec de l'acide azotique pur et fumant. Le poids des cendres trouvé sera calculé en acide antimonique. On ramène à 100 gr. en multipliant par 20 ; puis le nouveau produit est multiplié par 0000 pour le transformer en sulfure d'antimoine. — Dans ce cas particulier, on multiplie encore par 0,000 le sulfure calculé, pour connaître le soufre qui lui correspond. On le retranche du soufre total trouvé (Dosage suivant), afin de connaître, par différence, le soufre libre.

II. Dosage du soufre total.

1° On pèse 5 gr. de caoutchouc découpé en très petits morceaux ;

2° On attaque cet essai, dans un petit ballon, par l'acide azotique bouillant qui le désagrège sans le dissoudre totalement ;

3° Cette désagrégation obtenue, on ajoute, toujours à la température de l'ébullition, un peu de chlorate de potasse, afin d'obtenir une dissolution limpide ;

4° Le résidu insoluble dans l'acide, s'il y en a un, provient des matières minérales ajoutées ;

5° On filtre, si besoin est, et on lave le filtre à l'eau distillée. Tous ces liquides sont réunis et exactement neutralisés par du carbonate de soude ;

6° On rend alors très franchement acide par l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir ;

7° On ajoute, à l'ébullition, un excès de chlorure de baryum en dissolution concentrée, et l'on retire du feu pour laisser déposer ;

8° On filtre et on lave à l'eau distillée bouillante ;

9° On laisse égoutter, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée ;

10° On pèse après refroidissement. Déduction faite de la tare de la capsule, on connait le poids de sulfate de baryte correspondant au soufre total de 5 gr. de prise d'essai.

On multiplie par 0,137 pour calculer le soufre du sulfate de baryte et le produit obtenu est de nouveau multiplié par 20, pour ramener le résultat à 100 gr. de caoutchouc.

§ III. Analyse des cuirs.

Réactifs nécessaires.— Corps à doser.— Marche de l'analyse.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Sulfure de carbone.

CORPS A DOSER.

I. Eau.
II. Matière grasse (suif, dégras, huile).
III. Cendres.
IV. Cuir proprement dit.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'eau.

1° On pèse 10 gr. de cuir découpé en petites lanières ;

2° On les porte (dans un verre de montre) à l'étuve chauffée à 100°—110° jusqu'à cessation de perte de poids ;

3° On pèse une dernière fois bien exactement ; le poids de la matière sèche multiplié par 10, étant retranché de 100, on a, pour cent grammes de cuir, la teneur en eau.

II. Dosage des matières grasses.

1° On pèse 10 gr. de cuir, découpé en très petits morceaux, et l'on introduit cet essai dans un filtre de papier, placé lui-même dans l'allonge d'un petit appareil à déplacement de Schlœsing (Voir Partie 2e, Chap. 1er, § IV, Dosage VII, nos 2 et suivants, page 270);

2° Le ballon de cet appareil reçoit environ 250 c. c. de sulfure de carbone. On fait fonctionner l'appareil en chauffant au bain-marie, et l'on arrête l'opération après un épuisement de 3 à 4 heures;

3° On décante le sulfure de carbone dans une capsule tarée, et on laisse ce dissolvant s'évaporer spontanément;

4° On termine la dessication de la matière grasse par un séjour dans l'étuve à 100°—105°, on laisse refroidir, et l'on pèse;

5° Déduction faite du poids de la capsule, on connaît la quantité de matière grasse (suif, huile, dégras) contenue dans les 10 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. de cuir, en multipliant par 10.

III. Dosage des cendres.

1° On pèse 10 gr. de cuir, que l'on calcine dans une capsule de platine tarée;

2° Lorsque les cendres sont bien blanches, on laisse refroidir et l'on pèse;

3° Déduction faite du poids de la tare, on connaît le poids des cendres pour 10 gr. de cuir.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

IV. Evaluation du cuir réel.

1° On additionne l'eau, les matières grasses et les cendres trouvées o/o de matière;

2° On retranche ce total de 100;

3° La différence représente le cuir réel pour 100 gr. de substance.

CHAPITRE DIXIÈME.

MATIÈRES COLORANTES.

SOMMAIRE : I. ESSAI DES ANTHRACÈNES. II. TITRAGE DE L'INDIGO. III. TITRAGE DE L'OUTREMER. IV. MARCHE A SUIVRE POUR LA CARACTÉRISATION DES CINQ COULEURS FONDAMENTALES.

§ I. Essai des anthracènes.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'opération.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide acétique cristallisable.
2. Acide chromique.
3. Soude caustique.
4. Acide sulfurique pur, fumant, à 66° B.
5. Acide sulfurique ordinaire.

CORPS A DOSER.

I. Anthracène pur.
II. Paraffine.

MARCHE DE L'ANALYSE.

I. Dosage de l'anthracène.

1° On pèse exactement 1 gr. de l'anthracène à essayer;

2° On place cet essai dans un ballon de verre, et l'on ajoute 50 c. c. d'acide acétique cristallisable;

3° On fait bouillir, pour dissoudre tout ce qui est soluble, et l'on filtre le liquide bouillant, en recueillant le liquide dans un ballon de verre de 500 c. c. de capacité;

4° On reprend une seconde et une troisième fois, puis on lave le filtre avec de l'acide acétique bouillant;

5° On adapte alors au ballon, qui contient la dissolution, un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, livrant passage à un tube de verre à gaz ordinaire, d'une longueur d'environ 10 à 15 centimètres, soudé lui-même à un tube de même matière d'un mètre de longueur environ, d'un diamètre intérieur de $0^{m}015$, muni d'un renflement en forme de boule ovoïde au point de soudure.

Nota. Ce tube sert à condenser les vapeurs acétiques pour en éviter la déperdition.

6° On chauffe alors le ballon. sur une plaque de tôle, ou de terre cuite, de façon à amener l'ébullition ;

7° On prépare alors une dissolution de 15 gr. d'acide chromique pur dans 10 c. c. d'acide acétique, étendu de 10 c. c. d'eau distillée;

8° On ajoute ce liquide peu à peu (en une dizaine de fois environ), à l'aide d'un petit entonnoir, dans la dissolution acétique, toujours bouillante, de façon à ce que la dissolution chromique soit totalement incorporée en *deux heures ;*

9° On laisse encore bouillir pendant deux heures et l'on éteint le feu ;

10° Après ce temps, on laisse en contact pendant 12 heures;

11° On démonte l'appareil et l'on verse l'essai dans 500 c. c. d'eau distillée ;

12° Après 6 nouvelles heures de digestion, on filtre et on lave à l'eau bouillante ;

13° A ce premier lavage en succède un autre, avec une solution bouillante de soude caustique, *dont la concentration doit être réglée de telle sorte que le papier à filtrer ne soit pas endommagé par son action;*

14° Lorsque l'action de cette lessive chaude est terminée, on lave à l'eau bouillante et on laisse égoutter le filtre ;

15° On étend celui-ci encore humide sur une plaque de verre, de telle sorte que l'on puisse, à l'aide d'une petite spatule de platine, enlever sans perte l'anthraquinone obtenu, pour le transporter dans une petite capsule de porcelaine (diamètre 7 centimètres) ;

16° Si l'on ne peut faire autrement, on termine par un jet de pissette, pour faire passer dans la capsule les dernières parties de matière adhérentes au filtre ;

17° On évapore à sec, *au bain-marie ;*

18° On laisse refroidir et l'on ajoute, avec précaution, à la matière sèche, 10 c. c. d'acide sulfurique pur, fumant, de Nordhausen : la matière se dissout dans ce véhicule ;

19° On porte au bain-mairie bouillant pendant 10 minutes *exactement ;*

20° Après un contact de 24 heures, on verse le tout dans 1/2 litre d'eau distillée : enfin, après deux heures de digestion nouvelle, on filtre, sur un double filtre taré, et on lave à l'eau bouillante ;

21° On dessèche à 100° et l'on pèse. Le poids obtenu est majoré de 0 gr. 01 pour les pertes présumables, provenant de l'incomplète solubilité de l'anthraquinone dans l'acide acétique ;

22° On calcine alors l'anthraquinone détaché du filtre intérieur dans une capsule de platine tarée, et l'on pèse les cendres ;

23° Ces cendres trouvées sont retranchées du poids de l'anthraquinone lequel, multiplié par 0,8556, fournit la quantité correspondante d'anthracène.

Enfin on ramène à 100 gr. d'anthracène, en multipliant par 100.

II. Dosage de la paraffine (1)

1° On pèse 10 gr. d'anthracène, et on les fait dissoudre dans une capsule de porcelaine à l'aide de 200 gr. d'acide sulfurique concentré, à la chaleur d'un bain-marie ;

2° La paraffine se rassemble sous forme de globules huileux. On verse alors le tout avec de grandes précautions,

(1) Nous indiquons le procédé de dosage de la paraffine qui est dû à Allen. Ce dosage est très important dans certains cas, car la paraffine qui se rencontre dans les anthracènes du commerce offre un point de fusion élevé et est difficilement soluble aussi bien dans l'éther de pétrole que dans le naphte. Dans la fabrication de l'alizarine, une petite quantité suffit pour gêner énormément les filtrations.

et goutte à goutte, dans une éprouvette de la capacité approximative de 1000 c. c., pleine d'eau jusqu'à 5 centimètres du bord, environ ;

3° On agite bien et on laisse refroidir. La paraffine se rassemble à la surface de l'eau ;

4° Après refroidissement on l'enlève, on lave à l'eau froide, on dessèche entre des feuilles de papier buvard, et on la pèse (1).

§ II. Titrage de l'indigo.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'opération.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide sulfurique pur et fumant de Nordhausen ;

2. Liqueur titrée normale décime de permanganate de potasse (Voir Partie 1re, Livre 1er, Chap. I, § I, page 19).

MARCHE DE L'OPÉRATION.

1° On pèse 1 gr. d'indigo sec, finement pulvérisé ;

2° On place cet indigo dans un flacon de 125 gr. environ, bouché à l'émeri, contenant à l'avance une centaine de grammes de petites pierres bien propres, par exemple des grenats de bohême, gros comme des pépins de pomme ;

3° On divise la poudre sèche en agitant fortement, puis on ajoute 12 à 15 grammes d'acide sulfurique fumant, soit un volume de 10 c. c. ;

4° On ferme avec le bouchon de verre, et l'on secoue violemment ;

5° On abandonne dans un lieu modérément chaud pendant 6 à 8 heures en agitant de temps en temps ;

6° La dissolution étant parfaite, on emplit à moitié d'eau distillée le flacon de verre, on agite, et l'on décante le tout dans un flacon d'un litre, jaugé ;

(1) Les pâtes d'anthracène d'Écosse contiennent de 2 à 5 o/o de paraffine.

7° On lave les grenats avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'ils soient complètement débarrassés de l'indigo, et les liquides de lavage sont réunis au liquide principal ;

8° On forme 1 litre à l'aide d'eau distillée, à la température ordinaire ;

9° On agite fortement pour rendre homogène ;

10° On prélève 100 c. c. à l'aide d'une pipette à deux traits de jauge, et l'on introduit ce liquide mesuré dans un grand vase en verre cylindrique, avec 500 c. c. d'eau distillée ;

11° A l'aide d'une burette graduée, on verse de la liqueur $\frac{N}{10}$ de permanganate titré, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'indigo, qui passe par les premières additions de permanganate, soit disparue tout à coup, et remplacée par une teinte jaune sale ou faiblement brune ;

12° Le nombre de centimètres cubes de permanganate employé est multiplié par 0,00752. Le produit indique ce qu'il y a d'indigo réel pur dans les 100 c. c. de liquide essayé, représentant 0 gr. 1 de matière.

On multiplie par 1000, pour ramener à 100 gr. d'indigo normal. Les plus belles sortes d'indigo commercial titrent 85 à 88 o/o d'indigo pur.

§. III. Titrage de l'outremer.

Réactifs nécessaires. — Marche de l'essai.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Sulfate de baryte précipité, pur et sec.
2. Outremer pur (préparé spécialement pour cet usage).

MARCHE DE L'OPÉRATION.

Détermination du pouvoir colorant.

On opère par comparaison avec de l'outremer pur. A cet effet :

1° On fait dix mélanges séparés d'outremer type avec du sulfate de baryte pur et sec obtenu par précipitation ; on

emploie à cet effet des proportions de l'une et de l'autre substance, variant inversement, et par dixièmes.

Ainsi une partie (en poids) d'outremer et 9 de sulfate; puis 2 parties d'outremer et 8 parties de sulfate; 3 d'outremer et 7 de sulfate, etc., etc., enfin le dixième type se composant d'outremer pur à $\frac{10}{10}$;

2° L'outremer à essayer est comparé aux types obtenus;

3° En opérant par élimination, et avec un peu d'habitude, on peut fixer facilement, et à peu de chose près, la valeur commerciale de ce colorant.

Le type outremer étant le n° 0, le type 9/10e d'outremer sera le n° 1, etc., etc.

Les prix de l'outremer commercial suivent à peu de choses près l'écart présenté par le pouvoir colorant.

§ IV. Caractérisation des cinq couleurs fondamentales.

Nota. Il est presque impossible de fournir une marche méthodique destinée à révéler la présence des colorants divers mélangés, pour obtenir une nuance. C'est une spécialité particulière qui demande une habitude très grande et continuelle. Nous nous bornons à donner ici une marche spéciale due à notre illustre maître, M. Jean Girardin de l'Institut, qui en ces matières fait autorité. Nous y ajouterons une marche méthodique destinée à la caractérisation des principales couleurs tirées du goudron.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solutions concentrées :

1° d'acide citrique pur;
2° d'hypochlorite de chaux;
3° de soude caustique;
4° de sulfocyanure de potassium;
5° de cyanoferrure de potassium (jaune);
6° de cyanure de potassium;
7° de savon à 0 gr. 5 o/o;
8° de bichlorure d'étain.

2. Acide chlorhydrique pur. — Acide azotique pur. Acide sulfurique pur et concentré.

3. Ammoniaque pure.

4. Alcool à 90°.

5. Poudre de zinc pur.

MARCHE MÉTHODIQUE DES OPÉRATIONS.

I. Couleurs bleues.

1° On traite les étoffes teintes par une solution d'acide citrique ou par de l'acide chlorhydrique pur. La couleur vire au rouge ou à l'orange : **Bleu de campêche.**

2° Pas de changement. — On plonge une autre bande d'étoffe dans une solution d'hypochlorite de chaux. Pas de changement : **Bleu de Prusse.**

3° Si la bande est décolorée, on fait un nouvel essai à la soude caustique.

S'il y a décoloration ou changement : **Bleu d'aniline.**

S'il n'y a pas encore de changement et que la couleur jaunisse par l'acide azotique : **Indigo.**

Comme confirmation, on a recours aux essais suivants :

A. Le bleu de campêche est rougi par les acides, et bleui par les alcalis. On obtient en outre, par incinération, une cendre blanche ou grisâtre qui renferme l'alumine employée comme mordant, avec du cuivre, dans le second cas.

B. Le bleu de Prusse fournit, par incinération, de l'oxyde de fer que l'on peut mettre en évidence par une addition de sulfocyanure de potassium dans la dissolution chlorhydrique neutralisée par l'ammoniaque. On obtient alors une coloration rouge de sang, caractéristique.

C. Les étoffes teintes en indigo ne fournissent que les cendres mêmes du tissu, ce qui a également lieu pour le bleu d'aniline. Dans ce dernier cas, la couleur est enlevée par l'alcool.

II. Couleurs Jaunes.

1° On s'assure d'abord de la présence ou de l'absence de la rouille et de l'acide picrique. A cet effet, on plonge

l'étoffe, d'une part dans une solution chaude ou légèrement acide de prussiate jaune de potasse, d'autre part dans une solution de cyanure de potassium.

Si, dans le premier cas, il y a coloration, il faut conclure à la présence de l'**oxyde de fer**.

S'il y a de l'acide **picrique**, on obtient dans le second cas une coloration rouge de sang;

2° Si ces deux essais ont donné des résultats négatifs, on plonge une bande de l'étoffe dans une solution bouillante de savon (à 0,5 o/o de savon).

A. Coloration brun rougeâtre qui redevient jaune par les acides : **Curcuma**.

B. Coloration très foncée : **Bois-jaune**.

C. Rien; on traite une autre bande par l'acide sulfurique bouillant. S'il y a décoloration on a affaire à la gaude;

3° S'il n'y a pas de changement, on fait un essai en sel d'étain bouillant qui colore la **graine de Perse** en orange, sans modifier le **quercitron**.

III. Couleurs rouges.

1° L'étoffe subit sans modification le passage successif en bain de savon bouillant, en ammoniaque, en jus de citron, en sel d'étain, en acide chlorhydrique faible. On a affaire à la **garance**;

2° S'il y a décoloration complète par le savon, sans que la couleur primitive soit régénérée par l'acide citrique faible, on est en présence du **Cartharme**;

3° Si la couleur est rétablie par ce traitement, **Rouge d'aniline**;

4° Si elle devient rouge jaunâtre ou jaune clair, on a affaire à la cochenille ou au bois de Brésil.

Pour distinguer ces dernières matières colorantes, on plonge une bande d'étoffe dans de l'acide sulfurique concentré.

A. Le **Brésil** prend une belle couleur rouge cerise;

B. La **cochenille** passe au jaune-orange.

5° La safranine se distingue des rouges d'aniline analogues, d'abord parce que l'étoffe, chauffée dans une solution de savon à 5 o/o, n'éprouve aucun affaiblissement de nuance avec la safranine; ensuite, parce qu'il en est de même avec une lessive faible de soude, qui fait disparaître le **rouge d'aniline,** lequel est totalement décoloré; tandis que la safranine ne fait que virer, après quelque temps, à la teinte jaune.

IV. Couleurs vertes.

Il faut considérer : 1° celles qui sont produites par un mélange de vert et de bleu; 2° le vert d'aniline à l'aldéhyde; 3° le vert à l'iode.

1° Les principaux mélanges de jaune et de bleu sont : indigo et acide picrique; indigo et matières jaunes végétales; bleu de Prusse et acide picrique; bleu de Prusse et matières végétales jaunes; aniline et acide picrique; aniline et matières jaunes végétales;

2° Si l'alcool enlève la matière colorante à l'étoffe, en donnant une solution verte, cela indique la présence d'un mélange de bleu d'aniline et d'un des jaunes ci-dessus qui tous sont solubles dans l'alcool; il faut nécessairement s'assurer tout d'abord de l'absence du vert d'aniline. A cet effet, on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie un échantillon de l'étoffe, avec l'alcool à 90°.

A. Ou l'alcool se colore en jaune, et le tissu devient de plus en plus bleu. Dans ce cas le bleu peut être du **bleu de Prusse** ou de l'**indigo**. Alors, on épuise la matière jaune par l'alcool, et l'on caractérise la couleur bleue.

B. Ou l'alcool se colore en vert, et le ton du tissu reste le même en s'affaiblissant. On a affaire soit à un bleu d'aniline et à une couleur végétale jaune, ou bien à l un des deux verts d'aniline.

Pour distinguer ces trois cas, on fait bouillir avec l'acide chlorhydrique pur :

α) Le tissu devient rose ou lilas : **Vert d'aniline à l'iode.**

β) Le tissu se décolore et devient jaunâtre : **Vert à l'aldéhyde.**

γ) Le liquide se colore en jaune, et le tissu passe au bleu : **Bleu d'aniline** et **matière jaune végétale.**

On détermine la nature du jaune employé comme il est dit ci-dessus.

V. Couleurs violettes.

Les couleurs principales sont : violet d'aniline, violet à l'iode, violet de garance, d'orseille, de campêche ou de cochenille.

1° Si la couleur est avivée par l'acide citrique faible, on a affaire à l'un des deux violets d'aniline : si elle vire au rouge ou jaune, il faut rechercher les autres violets ;

2° Si l'étoffe, plongée dans du chlorure de chaux, et lavée à l'eau, après sa décoloration, se colore en bleu par immersion dans le prussiate jaune, cela indique la présence d'un mordant de fer qui a servi à teindre en **garance** ou en **cochenille.**

Ces deux matières se reconnaissent à ce que le chlorure de chaux colore l'étoffe en jaune dans le cas de la garance, et la décolore totalement dans le cas de la cochenille ;

3° Lorsqu'une bande d'étoffe violette plongée dans un lait de chaux devient grise, et finalement presque incolore, c'est alors du **violet au campêche.**

Si elle devient bleu violacée, c'est du **violet à l'orseille** ;

4° Si, après avoir plongé l'étoffe dans l'acide chlorhydrique étendu de trois volumes d'eau, elle se colore en bleu violacé, et devient rougeâtre après lavage, c'est du **violet d'aniline** ordinaire. Elle devient verdâtre, puis lilas pâle ou grise après lavage, dans le cas du **violet à l'iode** ;

5° L'examen des cendres fournit quelques bonnes indications.

Si elles renferment de l'oxyde de fer (que l'on met en évidence au moyen du sulfocyanure de potassium ajouté à la solution chlorhydrique de la cendre, neutralisée exactement par l'ammoniaque), on a un indice de la teinture en **garance**

ou en **cochenille**, avec mordant de fer. Si les cendres sont blanches, on peut supposer la teinture en **orseille** ou en **campêche**.

On peut supposer la présence du **violet d'aniline** lorsque le tissu ne fournit pas d'autre cendre que celle qui lui est propre.

Analyse qualitative de matières colorantes tirées du goudron.

Essais préliminaires (1).

1° On doit s'assurer tout d'abord si la matière colorante est mélangée de deux couleurs différentes, ou si c'est une matière homogène.

A cet effet, on en laisse tomber une pincée sur du papier; puis, à l'aide d'un pulvérisateur, on asperge le dessous du papier avec de l'alcool.

Les substances se dissolvent et colorent le papier. S'il y a mélange mécanique de divers pigments, on apercevra des traînées diversement colorées. Elles seront de même couleur dans le cas d'un produit unique. Cet essai permet de se rendre compte approximativement de la proportion des composants; chose intéressante, d'ailleurs, car on distinguera entre les véritables mélanges de couleurs, et les couleurs seulement *ramenées au type* à l'aide d'une faible addition de couleur étrangère;

2° Dans la classe des composés azoïques, les mélanges sont constitués généralement par des produits dont les nuances sont tellement voisines qu'il n'est pas possible de les différencier par le moyen ci-dessus. On met alors à profit la propriété qu'offrent tous les composés azoïques de se dissoudre dans l'acide sulfurique avec des teintes diverses. On répand avec précaution, à l'aide d'une petite spatule de platine, un peu de matière colorante à la surface d'acide sulfurique pur, bien incolore. On observe si tous les grains se dissolvent avec la même couleur dans l'acide;

(1) Cette méthode est due au Dr Otto N. Witt de Berlin.

3° On doit encore examiner si l'on a affaire à un mélange de pigments précipités ensemble d'une liqueur-mère. Dans ce cas, il y a souvent un pigment ayant plus d'affinité que l'autre pour une fibre textile donnée. D'où, par le fait, notable inconvénient dans la pratique.

On fait dissoudre, pour s'en rendre compte, un peu de matière colorante dans un gros tube d'essai, et l'on épuise le bain ainsi formé, à l'aide de petites touffes de laine, retenues par un fil de platine terminé en crochet. Ces touffes de laine y sont plongées successivement, de manière à épuiser le bain.

Dans le cas d'une couleur homogène, on n'a qu'une dégradation de teinte : mais au cas d'un mélange de couleurs, on obtient une teinte différente pour la laine et pour le bain, au fur et à mesure de l'épuisement;

4° Il faut doser la cendre sur 5 gr. de matière, et y rechercher le chlore et l'acide sulfurique; on en déduit approximativement la matière inerte ajoutée pour *charger* la couleur. La plupart du temps on charge avec du sel marin (chlorure de sodium), avec le sulfate de soude, avec le sulfate de magnésie. Quelquefois on se sert de sucre ou de dextrine. Dans ces cas, la cendre n'indique rien; mais en écrasant la couleur sous le pilon d'un mortier de porcelaine, les grains de sucre apparaissent blancs. La saveur permet aussi de le reconnaître. La dextrine peut être isolée par un lavage à l'alcool fort dans lequel elle est insoluble.

MARCHE MÉTHODIQUE.

I. Matières colorantes rouges.

I. La matière colorante est insoluble dans l'eau froide ou chaude, ou du moins très peu soluble, mais elle se dissout bien dans l'alcool.

1° La solution alcoolique est rouge-saumon, sans fluorescence.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-violet. **Carminaphte.**

2° La solution alcoolique est rouge bleuté avec fluorescence rouge orangé marquée.

Au spectroscope (1), la liqueur montre une large bande d'absorption qui éteint toute la partie jaune et la partie verte du spectre. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est gris verdâtre. En étendant avec de l'eau, elle se colore d'abord en rouge, puis abandonne un précipité rouge-violet. } **Rouge de magdala.** } **Rose de naphtaline.**

3° Insoluble dans l'eau froide, le produit se dissout assez bien dans l'eau chaude.

La solution alcoolique se comporte tout à fait comme celle du rouge de magdala. Toutefois la bande d'absorption est située un peu plus vers la droite du spectre, et il y a un peu plus de jaune apparent. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est incolore; lorsque l'on étend d'eau, chaque goutte de ce liquide provoque une coloration rouge intense qui s'évanouit de nouveau par l'agitation (2). Lorsque la dilution est suffisante, la liqueur toute entière apparait colorée en rouge fuchsine intense. Cette réaction est caractéristique. **Rouge de quinoléine.**

4° La solution alcoolique offre une fluorescence plus verdâtre que les précédentes.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaune citron ou orangée, et ne présente, quand on la dilue, aucun phénomène de coloration particulière.

Les différents essais à l'alcool se distinguent par les nuances qu'ils fournissent à la teinture. **Eosines à l'alcool.**

5° La solution alcoolique est rouge bleu sombre. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est verte, et vire au rouge bleuté par la dilution. **Rhodindine** (3).

---

(1) On se sert d'un spectroscope à vision directe.

(2) La propriété de fournir avec l'acide sulfurique une dissolution incolore appartient en propre aux matières colorantes du groupe de la quinoléine. Elle n'a pas été observée encore avec des pigments d'autres classes.

(3) Induline de la série de la naphtaline.

II. La matière colorante est déjà plus ou moins soluble dans l'eau froide. Elle l'est à un haut degré dans l'eau bouillante.

A) *La solution aqueuse est précipitée par la soude caustique.*

Matières colorantes basiques.

1° La solution aqueuse est rouge bleuté et vire au jaune brunâtre sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. L'addition d'acétate de soude à ces liqueurs brunes ramène la teinte initiale. Un bain, étendu de couleur, traité par l'ammoniaque, ne conserve qu'une teinte rouge très pâle : un échantillon de laine s'y teint, à l'ébullition, en rouge intense. La poudre de zinc décolore la dissolution d'une manière durable. Le produit solide est en cristaux bien nets, vert mordoré, ou en poudre verte à éclat métallique. **Fuchsine** (1).

2° Solution aqueuse rouge bleuté. L'ammoniaque précipite des flocons orangés que l'éther dissout en rouge avec fluorescence jaune. Dissolution verte dans l'acide sulfurique concentré, redevenant rouge par la dilution, en passant par tous les tons intermédiaires du bleu et du violet.

Rouge de toluène.

Nota. Le rouge commercial est en général très impur, et les colorations indiquées apparaissent plus ou moins assombries.

B) *La solution aqueuse n'est pas précipitée par la soude caustique.*

Matières colorantes acides ou matières colorantes basiques de la classe des safranines.

1° L'addition de soude caustique fait virer la couleur de la solution aqueuse au bleu intense. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré jaune brunâtre, devenant plus rouge par la dilution. **Galléine.**

2° L'addition d'alcool à la solution aqueuse fait apparaître une fluorescence jaune grise très nette. L'addition d'un

(1) Rubine, magenta, rouge d'aniline, etc., etc.

acide ne provoque pas de précipité. La liqueur décolorée par la poudre de zinc reprend à l'air sa coloration initiale.

Dissolution sulfurique verte, devenant bleue, puis rouge, par addition d'eau. **Safranine, safranisol.**

Nota. Les deux composés se distinguent par les nuances qu'ils fournissent à la teinture.

3° La solution aqueuse est d'un rouge pur, avec fluorescence jaune vert d'autant plus marquée que la dissolution est plus grande. Les acides précipitent des flocons orangés solubles dans l'éther; la liqueur éthérée est d'un jaune pur sans fluorescence. Solution sulfurique jaune pur. **Eosine.**

4° Solution aqueuse plus bleutée que la précédente, sans fluorescence.

Précipité jaune paille par les acides; soluble dans l'éther avec la même nuance. Avec l'acide sulfurique concentré, coloration jaune d'or. La poudre de zinc décolore la solution aqueuse additionnée d'ammoniaque; la liqueur décolorée, absorbée par du papier à filtrer, se colore aussitôt par l'air en rouge bleuté intense (Différence avec l'éosine.).

Ecarlate d'éosine (1).

5° Solution aqueuse rouge bleuté sans fluorescence, précipité par les acides, orangé jaune; soluble avec la même nuance dans l'éther. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, jaune orangé. La poudre de zinc décolore la solution ammoniacale; l'exposition ne ramène pas, ou très peu, la nuance primitive. **Phloxine. Rose bengale.**

Nota. On différencie les deux produits par les nuances qu'ils fournissent à la teinture.

6° La solution aqueuse concentrée et chaude se prend, par le refroidissement, en une gelée. L'addition d'un acide y détermine un précipité brun floconneux. Chauffée avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, la liqueur devient jaune pur, et plus tard incolore. L'acide sulfurique concentré dis-

(1) Lutécéine : Bromoni-trifluorescéine.

out le produit avec une coloration vert-pré. La dilution fait virer la couleur au bleu, puis détermine un précipité d'un beau brun. **Ecarlate de Biebrich.**

7° Le chlorure de baryum détermine dans la solution aqueuse la formation d'un précipité floconneux rouge, qui devient subitement cristallin et violet noir foncé à l'ébullition. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est bleu indigo; diluée, elle passe au violet, puis au rouge.

Ecarlate de crocéine 3. B.

8° La plus petite addition d'acide fait virer la solution aqueuse au bleu pur. Le coton, plongé dans la liqueur aqueuse, additionnée ou non d'un peu de savon, se teint en rouge résistant au lavage. La solution sulfurique concentrée est bleu ardoisée; elle ne change pas de couleur par addition d'eau. **Rouge Congo.**

9° La solution aqueuse se prend par le refroidissement, et dépose des cristaux à éclat bronzé. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est violette; lorsqu'on étend d'eau, précipité brun. **Ponceau de xylidine** (1).

10° La solution aqueuse, concentrée, traitée par le sulfate de magnésie, sépare, par le refroidissement, le sel de magnésie de la matière colorante en longues aiguilles soyeuses. Dissolution violette dans l'acide sulfurique concentré. Teint la laine en beau rouge écarlate. **Ecarlate de crocéine 7 B** (2).

11° L'addition de chlorure de calcium ou de chlorure de baryum à la solution aqueuse provoque la précipitation de flocons amorphes. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est d'un rouge rosé ou rouge carmin pur; par la dilution, précipité brun rouge. **Ponceau R. 2 R, 3 R. Rouge d'anisol, crocéine.**

Ces matières colorantes, toutes dérivées des acides β naphtol-disulfonique, se distinguent par les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

---

(1) Derivé de l'acide naphtosulfonique.

(2) Réaction de l'acide diazonaphtionique sur l'acide crocéine ∂ naphtosulfonique.

12° Teinture sur laine, rouge fuchsine. Le chlorure de calcium précipite la dissolution aqueuse en flocons rouges cristallins. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est violet bleuté ; elle rougit par la dilution.

Azorubine acide.

13° Solution aqueuse brun rouge foncé ; même nuance en teinture sur laine. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, bleue ; par la dilution, précipité brun jaunâtre. La solution aqueuse, concentrée et bouillante, additionnée de quelques gouttes de lessive de soude concentrée, abandonne le sel de sodium de la matière colorante sous l'apparence de stries brunes, miroitantes. **Rouge solide** (*Rocelline*).

14° Solution aqueuse rouge Bordeaux. Précipités amorphes floconneux par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum. Solution sulfurique bleu indigo.

Rouge de Bordeaux, B.

15° Solution aqueuse d'un beau rouge bleuté. Liqueur entièrement décolorée par la soude caustique ; l'acide acétique ramène la nuance primitive. **Fuchsine acide.**

II. Matières colorantes jaunes et orangées.

I. La matière colorante est insoluble dans l'eau froide, insoluble également, ou très peu soluble, dans l'eau chaude ; mais elle se dissout dans l'alcool.

1° La solution alcoolique est jaune-citron ; elle est peu modifiée par les acides et les alcalis qui en foncent légèrement la nuance. **Quinophtalone.**

2° La solution alcoolique est jaune d'or. Les acides ne la modifient pas. Les alcalis et l'acide borique la font passer au rouge brun foncé. **Curcuma.**

3° Solution jaune d'or virant au rouge par l'acide chlorhydrique. Dans cette solution alcoolo chlorhydrique, le nitrite d'amyle ne provoque ni changement de coloration, ni dégagement d'azote à l'ébullition.

Diméthyl-amido-azobenzol.

4° Se comporte comme le précédent, sauf que le nitrite d'amyle modifie la couleur et détermine un faible dégagement d'azote. **Amido-azobenzol.**

II. La matière colorante se dissout dans l'eau, notamment très bien à l'ébullition. L'acide sulfurique la dissout sans se colorer d'une manière très marquée.

A) *La soude caustique ne produit pas de précipité.*

Matières colorantes acides.

1° Solution aqueuse vert-jaune. Son goût est très amer. Les alcalis la colorent en jaune foncé ; les acides ne la modifient pas. **Acide picrique.**

2° Solution aqueuse jaune d'or ; les acides y provoquent un précipité blanchâtre. **Jaune de Martius.**

3° Solution jaune d'or. Pas de précipité par les acides. Le chlorure de potassium y détermine une cristallisation en fines aiguilles. **Jaune de naphtol acide.**

4° Solution brun jaune à splendide fluorescence verte, s'évanouissant par addition d'un acide qui précipite des flocons jaunes. **Fluorescine** (*uranine*). **Benzilfluorescéine** (*chrysoline*).

Pour distinguer ces deux espèces, il faut un examen approfondi des acides colorants précipités.

5° Solution jaune d'or ne précipitant pas par les acides. Elle ne se décolore ni sous l'action de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, ni sous celle, plus énergique, de l'étain et de l'acide chlorhydrique. **Jaune de quinoléine** (1).

B) *La soude caustique provoque un précipité.*

Matières colorantes basiques.

1° Précipité, par les alcalis, jaune floconneux, se dissol-

(1) Acide quinophtalone sulfonique.

vant dans l'éther en jaune pur, avec magnifique dichroïsme vert (1). **Phosphine.**

2° Précipité blanc de lait par les alcalis. Se dissout dans l'éther sans communiquer de coloration, mais avec une fluorescence vert bleu. **Flavaniline.**

3° Précipité blanc de lait par les alcalis. Se dissout dans l'éther sans coloration ni dichroïsme. La solution aqueuse jaune de la matière colorante, bouillie avec de l'acide chlorhydrique, pâlit peu à peu et finit par se décolorer. **Auramine.**

III. La matière colorante est soluble dans l'eau. La solution sulfurique est intensivement colorée.

A) *La soude caustique détermine un précipité.*

Couleurs azoïques.

1° La matière colorante teint la laine en jaune; la solution aqueuse chaude se prend, par le refroidissement, en une gelée rouge de sang. La dissolution sulfurique est brun jaunâtre. **Chrysoïdine.**

2° La teinture sur laine est brun orangé. La solution aqueuse ne se prend pas en gelée par le refroidissement. Solution sulfurique brune. **Vésuvine** (2).

B) *La soude caustique ne précipite pas.*

1° Solution sulfurique jaune, devenant rouge saumon par addition d'eau, solution aqueuse jaune. **Jaune solide.**

2° Solution sulfurique jaune devenant rouge carmin par la dilution. Solution aqueuse jaune déposant par refroidissement des paillettes à éclat doré. Les acides étendus font naître dans la solution un précipité rouge violacé miroitant. **Orangé de méthyle. Orangé d'éthyle** (n° 3).

(1) Réaction très sensible permettant de caractériser surement la phosphine dans les mélanges, comme le marron, la grenadine, etc.

(2) Brun Bismark; brun de phényle.

3° Solution sulfurique violette, devenant plus rouge par la dilution, avec formation concomitante d'un précipité gris d'acier.

Dissolution dans l'eau, jaune, cristallisant par le refroidissement. Précipité presque insoluble par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum. **Tropéoline oo** (1).

4° Solution sulfurique bleu vert, devenant violette par la dilution, avec précipité bleu, à reflets d'acier. Solution aqueuse jaune, cristallisant par le refroidissement. Le chlorure de baryum précipite un sel jaune qui cristallise dans beaucoup d'eau, en feuillets scintillants. **Jaune N.** (*Poirrier*).

5° Solution sulfurique vert jaune passant au violet, avec précipité gris, par la dilution. Solution aqueuse jaune cristallisant à froid. Par le chlorure de calcium, précipité orangé, devenant rouge cristallin à l'ébullition. **Lutéoline.**

6° Solution sulfurique rouge carmin, virant au jaune par la dilution. Solution aqueuse jaune souvent trouble, devenant rouge foncé, quelquefois violette, par addition de soude alcoolique. **Citronine** (2).

7° Solution sulfurique orangé foncé, ne se modifiant pas par la dilution. Solution aqueuse orangée; par addition de chlorure de calcium, magnifique cristallisation du sel de calcium en feuillets. **Orangé G.**

8° Solution sulfurique orangé brun sans modification par la dilution. Solution aqueuse jaune; l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique détermine une cristallisation en feuillets jaunes; en forçant la dose d'acide chlorhydrique, séparation de l'acide libre en aiguilles grises. **Tropéoline o** (3).

9° Solution sulfurique, rouge carmin, devenant orangée par la dilution. Solution aqueuse rouge orangé; le chlorure de calcium précipite un beau sel de calcium rouge, qui cristallise en aiguilles dans beaucoup d'eau bouillante.

Orangé II (4).

---

(1) Orangé IV, jaune de diphénylamine.

(2) Jaune indien; curcumine.

(3) Chrysoïne.

(4) Orangé de β naphtol; mandarine.

10° Solution sulfurique violette devenant orangée par la dilution. Dissolution rouge orangée dans l'eau; elle devient rouge carmin par l'addition de soude caustique. **Tropéoline ooo** (1).

III. Matières colorantes vertes.

1° Peu soluble dans l'eau avec une couleur brun-olive. Une addition d'alcali favorise beaucoup la dissolution en vert-pré foncé. L'acide sulfurique dissout la matière colorante et engendre une belle couleur brune. **Cœruléine.**

2° Bien soluble dans l'eau en vert franc. Les alcalis déterminent un précipité rosé ou gris. Les acides forts colorent la solution en jaune. **Vert Victoria. Vert brillant.**

Ces deux matières se distinguent par les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

3° Très soluble dans l'eau avec une couleur bleu vert. Les acides colorent la liqueur en jaune; les alcalis la décolorent sans occasionner le moindre précipité. Un échantillon de laine, teint avec la matière colorante, vire au violet quand on l'expose à une température supérieure à 100°. **Vert de méthyle. Vert à l'iode** (2).

4° Bien soluble dans l'eau avec une coloration verte relativement faible. L'addition ménagée d'un acide fonce d'abord la liqueur; une plus grande quantité d'acide la fait virer au jaune. Les alcalis la décolorent totalement. La soie et la laine soufrée ne se teignent que sur bain acide (le vert méthyle se teint sur bain neutre). Les échantillons teints avec cette matière colorante supportent sans altération une température de 150° maintenue pendant quelques instants.

Vert à l'essence d'amandes amères, sulfoconjugué (3).

(1) Orangé n° 1.

(2) Par le cyanure de potassium, le vert à l'iode se décolore, à moins qu'il ne soit mélangé d'acide picrique, auquel cas le mélange devient brun.

(3) Vert lumière; vert Helvetia; vert acide.

IV. Matières colorantes bleues.

1° Le produit est tout à fait insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'alcool avec des nuances variant du bleu violet au bleu pur. L'acide chlorhydrique ajouté à la liqueur alcoolique n'en modifie pas la nuance, mais détermine la précipitation de petits cristaux microscopiques verts. Les alcalis font virer la liqueur au rouge brun. L'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en rouge brunâtre, clair.

Bleus de rosaniline.
Bleus de diphénylamine.

A distinguer par les nuances fournies à la teinture notamment en examinant les échantillons teints à la lumière artificielle.

2° La matière colorante est insoluble dans l'eau. La solution alcoolique se colore en rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique ; les alcalis n'en modifient pas la coloration.

Indophénol.

3° Matière colorante facilement soluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique la précipite en vert, les alcalis en violet-rouge. La poudre de zinc décolore la liqueur, qui reprend sa teinte à l'air. La matière colorante contient du zinc.

Bleu de méthylène.

4° Produit moyennement soluble dans l'eau. Coloration jaune brunâtre par les acides, et précipité rouge brun par les alcalis. **Bleu Victoria.**

5° Le produit est bien soluble dans l'eau ; les alcalis décolorent presque totalement la liqueur. La laine extrait la matière colorante du bain alcalin, et, traitée par un bain acidulé, elle apparaît intensivement colorée en bleu.

Bleus alcalins, R à 6 B.

Les différents degrés de phénylation s'estiment par la nuance obtenue.

6° Le produit est bien soluble dans l'eau ; la laine ne se teint que sur bain acide. La solution aqueuse n'est pas précipitée par les alcalis. La poudre de zinc la décolore d'une façon durable. **Bleus coton R à 6 B.**

7° Produit bien soluble dans l'eau, ne teignant que sur bain acide. La poudre de zinc et l'ammoniaque engendrent une cuve, c'est-à-dire une liqueur incolore, dont la nuance primitive reparaît par suite de l'action de l'air. L'acide azotique dilué provoque, à l'ébullition, une décoloration définitive. **Carmin d'indigo.**

8° Produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. La liqueur alcoolique est colorée par les alcalis, en nuances variant du brun rouge au violet. L'acide sulfurique concentré dissout le produit avec une couleur bleue.

Indulines B à 6 R.

Les indulines sont d'autant plus solubles dans les dissolvants que leurs nuances sont plus rougeâtres.

9° Produit soluble dans l'eau ; les acides précipitent la liqueur aqueuse en bleu ; les alcalis la colorent en nuances variant du rouge au violet. La poudre de zinc et l'ammoniaque forment une cuve. L'acide nitrique dilué, même à l'ébullition, ne décolore pas la liqueur. **Indulines solubles.**

A différencier par les nuances fournies à la teinture.

10° Le produit commercial est en pâte grise. La soude caustique, en présence de l'air, détermine aussitôt la coloration bleue, augmentant peu à peu d'intensité. **Leukindophénol.**

11° Même forme commerciale que le précédent. Le produit dissous dans la soude caustique ne se colore pas immédiatement ; ce n'est que par addition de sucre réducteur et chauffage de la liqueur qu'il se produit un précipité bleu d'indigotine cristallisée.

Acide orthonitrophényle propiolique.

V. Matières colorantes violettes.

1° Le produit est difficilement soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en brun-cannelle. **Violet impérial.**

2° Produit bien soluble dans l'eau. Les acides colorent la liqueur d'abord en bleu, puis en vert, enfin en jaune; les alcalis la précipitent. { Violet Hoffmann. Violet de méthyle R à 6 B.

A distinguer par leur nuance.

3° Produit peu soluble dans l'eau; les alcalis provoquent un précipité violet. L'acide sulfurique dissout la matière colorante en gris; en diluant cette liqueur, elle passe successivement au gris-vert, au bleu de ciel, bleu violet, puis violet. **Mauvéine** (1).

4° Produit soluble dans l'eau. Les acides précipitent en bleu pur, les alcalis en rouge violet. La poudre de zinc réduit nettement, et forme une cuve, aussi bien en liqueur ammoniacale qu'en liqueur acide. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est vert-émeraude, passant au bleu de ciel par la dilution. **Violet de Lauth.**

5° Le produit ne se dissout que dans l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique colore la liqueur en rouge carmin pur. L'acide sulfurique dissout la matière colorante en bleu, virant au rouge par la dilution. **Gallocyanine.**

6° Produit soluble dans l'eau, en rouge violacé. L'addition d'alcool détermine une fluorescence rouge carminé. L'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en vert émeraude, passant du bleu au violet par la dilution. **Améthyste. Fuchsia** (2).

---

(1) Violet Perkin : Rosolane.

(2) Giroflé. Matières colorantes de la classe des safranines : Homologues éthylés ou méthylés de la phénosafranine.

CHAPITRE ONZIÈME.

DÉRIVÉS DU PÉTROLE.

SOMMAIRE : I. ESSAI DES HUILES MINÉRALES. II. ESSAI DES OLÉONAPHTES. III. ESSAI DES BITUMES. IV. ESSAI DES BRAIS.

§ I. Essai des huiles minérales.

Réactifs nécessaires. — Déterminations à effectuer. — Marche des essais.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Solution de bi-chromate de potasse (50 gr. de sel par litre).

DÉTERMINATIONS A EFFECTUER.

I. Degré d'inflammabilité.
II. Recherche des huiles de boghead et de schiste.
III. Détermination de la densité.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

I. Détermination du degré d'inflammabilité.

1° A l'effet de déterminer le degré d'inflammabilité d'une huile minérale, on emploie un appareil dit *Appareil Granier,* du nom de l'inventeur.

NOTA. Cet appareil est le seul employé dans les grandes administrations de Paris (Préfecture, etc.).

2° Cet appareil se compose d'une lampe de cuivre, dans laquelle plonge un petit thermomètre; la mèche, qui s'adapte à un tube spécialement affecté à cet usage, est ronde; le centre reste ouvert, et permet à la vapeur de pétrole, d'éteindre la flamme, ce qui indique la fin de l'essai.

Le liquide est chauffé d'une façon régulière par un fil de

cuivre qui passe au milieu de la flamme, et dont les deux extrémités plongent dans l'huile essayée ;

3° Quand on veut procéder à un essai, on emplit la lampe de l'huile à laquelle on a affaire, puis on allume ;

4° On examine le thermomètre, et l'on note le point auquel il est arrivé quand la lampe s'éteint ;

5° Au moyen d'une petite cage vitrée, on s'arrange de façon à éviter l'accès des courants d'air qui viendraient éteindre la lampe et tromper l'expérimentateur ;

6° Le degré du thermomètre, observé lors de l'extinction de la flamme par la vapeur de pétrole, est le degré d'inflammabilité de ce liquide.

II. Recherche des huiles de boghead et de schiste.

1° Dans une petite fiole, ou un tube à essai, on introduit environ 20 c. c. de l'huile à essayer ;

2° On y ajoute un volume pareil de dissolution de bichromate de potasse à 5 o/o, et l'on agite très fortement ;

3° Après quelques minutes de repos, on observe la couleur du liquide inférieur.

Si l'on a affaire à une huile de pétrole pure, la nuance n'est pas altérée : si l'on a affaire à un mélange de pétrole et de schiste ou de boghead, le chromate rouge est réduit partiellement, et la couleur rouge qu'il possédait primitivement prend une teinte plus ou moins foncée tirant sur le vert, par suite de la décomposition.

Il va sans dire que la réaction est encore plus sensible avec le schiste ou le boghead purs.

III. Détermination de la densité.

1° On plonge dans l'huile à essayer, contenue dans une éprouvette, un aréomètre bien sensible, et l'on note, quand il est bien fixé, le degré d'affleurement.

Les pétroles ayant une densité de 800 et au-dessus sont ordinairement les seuls admis actuellement par les grandes administrations. Ils offrent une garantie presque absolue, car le degré d'inflammabilité atteint 45° à 50° centigrades.

§ II. Essai des oléonaphtes.

Nota. On emploie dans certaines industries, pour le graissage, des huiles noires, provenant des résidus de la distillation des pétroles bruts, dont les sources abondent en Russie et dans certaines régions de l'Amérique.

Ces résidus, désignés sous le nom d'oléonaphtes, n'offrent pas toujours la même composition, suivant que la distillation a été menée plus ou moins rapidement. Les produits livrés par le commerce sont composés en grande partie de carbures complets appartenant à la série forménique $C^{2n}H^{2n+2}$, et d'une certaine quantité de carbures incomplets, capable de se conjuguer avec l'acide sulfurique.

L'essai commercial que nous croyons le plus acceptable ne peut avoir pour objet que de garantir contre une variation trop sensible de composition, en indiquant avec une suffisante approximation, si la quantité de carburès capable de se combiner à l'acide sulfurique augmente ou diminue au-delà de certaines proportions déterminées.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Acide sulfurique à 66° Baumé.

2. Huile de naphte rectifiée. On s'assure de la qualité de ce produit qui, mélangé avec son volume d'acide sulfurique, ne doit pas, après 24 heures, laisser déposer de résidu goudronneux.

MARCHE DE L'OPÉRATION.

1° Dans un tube gradué en 1/10e de centimètre cube, et d'une capacité de 30 c. c., on verse d'abord 10 c. c. d'oléonaphte ;

2° On ajoute 10 c. c. d'huile de naphte rectifiée ;

3° On mesure ensuite dans le même tube 10 c. c. d'acide sulfurique à 66° Baumé ;

4° On agite vigoureusement et l'on abandonne pendant 24 heures. Il se dépose une sorte de goudron dont on lit le volume avec facilité ;

5° On déduit de ce volume total les 10 c. c. d'acide employé, et la différence, multipliée par 10, donne pour cent la quantité de produits sulfoconjugués que peut fournir l'onéonaphte aux dépens des carbures incomplets qu'elle contient.

§ III. Essai des bitumes.

Réactifs nécessaires. — Corps à doser. — Marche des opérations.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES.

1. Chlorure de potassium pur.
2. Azotate de potasse pur, cristallisé.
3. Solution concentrée de chlorure de baryum.
4. Sulfure de carbone pur (sans excès de soufre).
5. Benzine pure, rectifiée.

CORPS A DOSER.

I. Matière bitumineuse.
II. Soufre.
III. Gangue.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

I. Dosage de la matière bitumineuse.

1° On pèse 10 gr. de la matière pulvérisée;

2° On mélange intimement cet essai avec le double de son poids de sable de Fontainebleau ;

3° Le tout est introduit dans une petite allonge de verre, fermée au préalable par un tampon d'amiante calcinée, au-dessus de laquelle on met quelques fragments de verre concassé, sans poussière;

4° On ferme l'allonge avec un bon bouchon de *liège;* puis on verse sur la matière à épuiser 50 à 100 c. c. environ d'un mélange à parties égales de sulfure de carbone (exempt d'excès de soufre) et de benzine pure;

5° Après 3 heures de contact, on recueille le liquide dans un petit ballon de verre, taré exactement et bien desséché;

6° On réitère l'épuisement, jusqu'à ce que le dissolvant passe incolore;

7° Le liquide est alors évaporé au bain-marie, pour enlever la majeure partie des substances volatiles; puis on

termine en faisant agir la trompe à air, afin d'obtenir un courant d'air violent qui, combiné à l'action de la chaleur, enlève toute la benzine et le sulfure de carbone, laisant les substances bitumineuses comme résidu ;

8° Après avoir desséché le ballon de verre, on en prend le poids exact ;

9° On déduit la tare primitive ; la différence représente la substance bitumineuse des 10 gr. d'essai.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 10.

II. Dosage du soufre.

1° On pèse 2 gr. de matière très finement pulvérisée ;

2° On les introduit dans une capsule de platine avec 20 grammes d'un mélange à parties égales de nitrate de potasse et de chlorure de potassium ;

3° Le tout étant bien homogène, on fait fondre, au moufle, et l'on maintient pendant quelques minutes en fusion. Le soufre passe à l'état de sulfate de potasse ;

4° On laisse refroidir, et l'on reprend par de l'eau distillée bouillante ;

5° Dans la dissolution limpide on ajoute de l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir ;

6° Alors on ajoute, à la température de l'ébullition, un excès de chlorure de baryum ;

7° On laisse déposer le précipité, et l'on filtre sur un filtre de papier suédois ;

8° Enfin on lave à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus une dissolution étendue de sulfate de soude ;

9° On laisse égoutter, et l'on calcine dans une capsule de platine tarée ;

10° On laisse refroidir, on pèse, on déduit le poids de la tare.

La différence, multipliée par 0,137, donne le soufre pour les 2 gr. de matière employée.

On multiplie par 50 afin de connaître le soufre o/o.

III. Détermination de la gangue.

1° On additionne la matière bitumineuse et le soufre trouvés pour cent;

2° La différence avec 100 fournit le poids de gangue.

§ IV. Essai des brais.

Corps à déterminer. — Marche des opérations.

CORPS A DÉTERMINER.

I. Point de fusion.
II. Coke direct (cendres comprises).
III. Matières volatiles.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

I. Détermination du point de fusion.

On doit à Mr Aug. Mercier, chef du laboratoire de la Cie P. L. M., une méthode pratique destinée à déterminer le point de fusion des brais.

A cet effet, il se sert d'un bloc de fer de 0^m12 de hauteur, d'un diamètre de 0^m12 également, dans lequel on a ménagé dix trous, disposés circulairement. Leur diamètre est de $0^m,02$, leur diamètre 0^m10.

Au centre du bloc se trouve un trou semblable.

Cet appareil est muni, accessoirement, d'une dizaine de tiges de fer de 0^m20 de long, portant à l'une de leurs extrémités une mouche circulaire d'une épaisseur de 0^m002 et d'un diamètre de 0^m015.

Enfin, sur les deux parois opposés du bloc sont fixés deux montants, sur lesquels on place, au moment de l'expérience, une plaque percée d'autant de trous que le bloc, et correspondants à ceux-ci, centre à centre.

Le diamètre de ces trous doit être de telle grandeur que les tiges de fer, dont on a parlé, y passent sans frottement.

1° Quand on désire, à l'aide de cet appareil, déterminer le point de fusion d'un ou de plusieurs échantillons de brai, on pile finement la matière, puis on emplit avec chacun des échantillons un des trous du bloc. On ajuste dessus une tige

mouchetée, en la fixant dans une position verticale à l'aide de la plaque percée ci-dessus décrite ;

2° On emplit de mercure le trou qui se trouve au centre du bloc, puis on y plonge un bon thermomètre, retenu également dans la position voulue par un trou correspondant de la plaque de fer ;

3° On chauffe le bloc, graduellement, de façon à ce que le thermomètre monte environ de *deux degrés à la minute ;*

4° Les baguettes de fer sont repérées, de façon à ce que l'on puisse noter le moment exact où elles commencent à s'enfoncer ; autrement dit, le point de ramollissement du produit ;

5° Enfin, on note également la température lorsque la baguette est à fond.

On ne doit jamais toucher aux tiges ; elles doivent descendre de leur propre poids, et l'instant où elles arrivent à fond, comme celui du départ, sont indiqués par des repères faits à la craie avant l'opération.

II. Dosage du coke direct.

1° On pèse 5 gr. de brai pilé, dans un creuset de platine taré, muni d'un couvercle ;

2° On chauffe ce creuset (sur le couvercle duquel on place un poids, afin d'éviter que le boursouflement de la matière n'occasionne des pertes) au-dessus d'un bec de Berzélius à courant d'air (1).

3° On cesse de chauffer quand on ne voit plus la flamme colorée en jaune par les produits volatils de la combustion ;

4° On laisse refroidir et l'on pèse ;

5° On déduit le poids de la tare du creuset ; la différence indique le poids de substances fixes (coke direct) contenu dans les 5 gr. de matière essayée.

On ramène à 100 gr. en multipliant par 20.

III. Dosage des matières volatiles.

On calcule la différence du coke direct pour cent avec 100 gr. Cette différence représente le taux o/o gr. des matières volatiles.

(1) Voir, à la page suivante, l'appendice N° I.

APPENDICE I.

Nouvel appareil pour l'attaque des silicates de MMrs Georges Krechel et Adnet.

L'appareil représenté dans la figure ci-jointe (fig. 29) remplace avec avantage le bec de Berzélius et les fourneaux en usage pour le chauffage des petits creusets de platine à haute température (Four de Forquignon et Leclerc; four de Perrot, petit modèle, etc.). Nous le recommandons tout particulièrement. Au reste, son prix modique lui donne déjà une certaine supériorité.

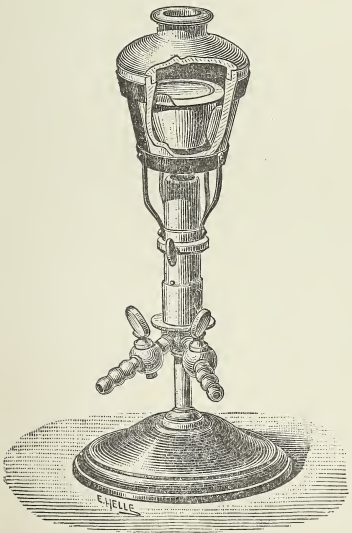


Fig. 29. — *Appareil pour l'attaque des silicates de MM. Georges Krechel et Adnet* (1).

Un retard imprévu dans la gravure du cliché nous a empêché de le faire entrer à son lieu et place dans la composition de ce volume. Il sert particulièrement à l'attaque des silicates (Voir pages 97, 103, 114, Dosages de silice).

(1) Adnet, constructeur, 35, rue de l'Arbalète, Paris.

On l'utilise aussi en retirant la partie formant couvercle, pour le dosage du coke dans les charbons (page 61). En général, toutes les fois qu'on a besoin d'une température très élevée, pour le chauffage d'un petit creuset (30 à 35 c. c. de capacité), il est d'un usage très pratique.

Le creuset de platine se retire à l'aide d'une pince courbe de forme particulière, dont on fera bien de se munir; car la forme de celles qui sont d'un usage courant dans les laboratoires n'est pas d'une grande commodité pour saisir le creuset qui se trouve porté, dans l'appareil, à une température élevée. Une trompe spéciale, d'un modèle nouveau, permet d'obtenir une soufflerie convenable pour actionner le chalumeau. En remplaçant l'air que fournit la trompe soufflante par un courant de gaz oxygène, on peut obtenir une température excessive, et arriver même au point de fusion du platine.

Pour l'usage, on commence par chauffer le creuset à la flamme *molle,* en ne donnant pas l'air sous pression; pour cela, on tourne la virole du brûleur, de façon à obtenir une flamme de Bunsen; puis, quand le creuset est chaud, on ferme la virole, et l'on ouvre le robinet d'air.

On règle la soufflerie de façon à ce qu'il n'y ait pas un excès d'air trop considérable, ce qui refroidirait la flamme, et l'on parvient sans aucune difficulté, à l'aide de quelques tatonnements, à donner à celle ci sa puissance maxima.

APPENDICE II.

De l'échantillonnage industriel.

La question de l'échantillonnage industriel est d'une importance dont on ne peut se rendre compte d'une façon complète qu'en étudiant les difficultés qu'elle présente.

Presque toutes les industries (et le mouvement tend de plus en plus à s'accentuer) demandent à la chimie son concours actif afin de donner aux transactions commerciales la rigueur qui leur faisait souvent défaut autrefois. C'est ainsi qu'aujourd'hui les fabricants d'engrais sérieux ne vendent plus qu'au *titre;* les suifs sont achetés au *degré*; les sucres sont taxés d'après les *déterminations polarimétriques;* les charbons, les minerais et, en général, toutes les substances, dont la plus ou moins grande pureté peut être une cause de dépréciation ou d'appréciation, passent par le laboratoire.

Malgré les garanties dont on cherche à s'entourer et les intérêts contradictoires mis en présence, il arrive encore trop souvent, hélas! de déplorables malentendus, source de procès et de chicanes. On incrimine alors les analystes; on met en suspicion les méthodes employées et l'on est bien loin de penser que l'échantillonnage mal fait a été seul la cause des différences constatées.

Ces faits, qui se renouvellent tous les jours, nous ont engagé à exposer les réflexions qui nous ont été suggérées à cet égard par l'expérience; nous espérons rendre quelque service à bien des intéressés en traçant ici les règles auxquelles on se conforme toujours lorsque l'on veut obtenir un résultat sinon tout à fait irréprochable, au moins très satisfaisant.

I. Si l'on se pénètre bien de l'importance de l'échantillonnage, il ressort clairement que l'on ne doit, en aucun cas, en remettre le soin à un manœuvre. Et cependant, dans bien des circonstances, c'est ainsi que cela se pratique. Celui-ci n'ayant aucun intérêt à sauvegarder, ne connaissant pas l'importance du travail qui lui est commandé, ne peut inspirer aucune confiance ; et à supposer même la meilleure volonté de sa part, il y a tout à redouter de son ignorance. Nous en avons vu un, il y a quelque temps, qui, chargé par le directeur d'une sucrerie de prélever un échantillon de coke, apporta trois énormes morceaux, tout heureux du choix qu'il avait fait à cause de la forme bizarre affectée par ces blocs.

II. L'échantillon prélevé doit représenter d'une façon aussi fidèle que possible la moyenne de la marchandise. On ne peut obtenir ce résultat qu'en prélevant d'abord un lot dont l'importance sera proportionnelle au volume de la substance totale échantillonnée.

Quoi qu'on ne puisse, à cet égard, tracer de règle précise, on peut néanmoins conseiller, dans la majeure partie des cas, de procéder à un *premier prélèvement* représentant la centième partie environ de la totalité de la marchandise.

Certain fabriquant d'engrais, que l'on pourrait citer comme modèle, fait mettre en réserve, dans un sac spécialement affecté à cet usage, et dont la place se trouve près de la bascule où se fait le pesage des matières à leur sortie du mélangeur, une certaine portion de l'engrais pris dans chacun des sacs pesés. Ce, à titre de *premier prélèvement*.

Ce premier prélèvement effectué, on procède à un traitement mécanique approprié aux circonstances, dont le but est de mélanger intimement le produit de cette première séparation.

III. L'échantillon prélevé doit être aussi homogène que possible. Pour obtenir cette homogénéité, il est nécessaire d'employer des moyens différents dont le choix doit être fixé diversement par suite de l'état physique sous lequel se présente la matière.

On peut avoir affaire à un liquide, à une substance visqueuse ou bien à une matière solide. La matière peut se trouver en tas ou bien dans des récipients. Elle peut avoir été embarillée dans un état plus ou moins visqueux ou liquide et s'être postérieurement solidifiée en partie ou en totalité, avec ou sans séparation des parties diverses constitutives du mélange par suite des différences de densité.

D'où une foule de cas spéciaux nécessitant des manières de procéder différentes.

Lorsque l'on échantillonne un liquide, on doit, si la masse se trouve divisée dans plusieurs récipients, opérer le premier prélèvement sur chacun d'eux et, s'ils sont d'inégale grandeur, chaque prise d'essai partielle doit être proportionnelle à la capacité respective des vases.

(Il reste, bien entendu, toutes choses égales d'ailleurs, que l'exactitude des moyens à employer pour mesurer ces diverses proportions doit se trouver en rapport avec le degré de justesse que l'on se propose d'obtenir dans les opérations subséquentes, degré qui ressort de la valeur marchande des produits en présence desquels on se trouve).

On réunit le tout dans un vase spacieux ou dans un tonneau, si l'on a affaire à un volume considérable. Par un moyen mécanique quelconque, on brasse la masse d'une façon énergique. Le premier prélèvement se trouve alors dans un état favorable à la prise d'échantillon définitive.

Si l'on échantillonne une matière visqueuse (savon mou, mélasses, etc., etc.), cette matière se trouvant le plus souvent enbarillée, on opérera comme s'il s'agissait d'un liquide en ce qui concerne les quantités à prélever sur chaque baril; mais, afin d'obtenir un tout convenable, on fera bien alors d'enfoncer par la bonde des tonneaux, en diagonale, à la façon d'une jauge, un tube de fer mince, d'un diamètre de $0^m,02$ à $0^m,03$. On retire ensuite la substance à l'aide d'un piston d'un diamètre correspondant à celui du tube, et l'on mélange ensemble toutes les parties ainsi obtenues. Ce tout constitue le premier prélèvement.

Enfin, lorsque l'on échantillonne une substance solide, la prise d'essai préalable est sans difficulté; on doit prendre dans toutes les parties du tas, si la marchandise se trouve en cet état; dans toutes les parties constituant le tout si elle se trouve en caisses, en barils, ou dans des récipients quelconques.

Si la substance est sujette à se séparer par ordre de densité de ses parties constituantes, on doit, pour opérer convenablement, remettre la masse dans son état d'homogénéité primitif, avant de faire le premier prélèvement. Souvent, dans ce cas, on se heurte à de grosses difficultés, et l'on se borne à un *échantillonnage conventionnel* dont il sera parlé plus loin.

Si le produit à examiner fait partie d'un tout indivisible (plaque de maillechort, de cuivre, pièce fondue, feuille de métal plaqué, etc.), il n'est pas nécessaire de procéder à un premier prélèvement; mais dans ce cas, l'échantillon doit être pris non pas sur les bords, mais dans l'intérieur même de la pièce.

Si cependant il est impossible de séparer de celle-ci la matière destinée à l'analyse sans la détruire dans ses parties essentielles, il faut encore, dans ce cas, procéder à un échantillonnage conventionnel.

Nous allons examiner, maintenant, la façon d'utiliser le premier prélèvement à la préparation d'un échantillon définitif.

IV. Lorsque l'on a prélevé une prise d'essai préalable, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, on procède à l'échantillonnage définitif.

Pour cela, on mélange intimement tout ce qui provient de la première prise; puis on distrait une partie du tout bien mélangé et aussi parfaitement brassé que possible. Cette partie réservée est introduite par petites doses dans trois vases ou dans trois caisses différentes selon les cas. Si la matière est pulvérulente, par exemple, à l'aide d'une carte

ou autre matière rigide analogue, on prend un peu de cette poudre, et on la sépare dans les trois flacons, aussi également que possible; on recommence jusqu'à parfait emplissage.

Si l'on a affaire à des racines, à des betteraves par exemple, on s'arrange de façon à mettre aussi également que possible, dans les trois caisses destinées à cet usage, des plantes de dimension pareille; autant de grosses et de petites que de moyennes. Cela fait, on ferme les caisses ou les flacons, on les ficelle, et l'on cire.

Les intéressés posent alors leurs cachets ou leurs plombs respectifs sur les diverses fermetures.

V. L'échantillonnage conventionnel dont nous avons parlé plus haut consiste à prélever un échantillon qu'on sait ne pas devoir rigoureusement représenter la moyenne de composition des marchandises à essayer, mais dans lequel l'analyse devra faire ressortir un *maximum* ou un *minimum*, selon le cas, d'élément nuisible ou utile.

Si par exemple on doit analyser le bronze d'une pièce fondue et qu'il soit convenu de refuser ce bronze s'il ne contient pas 16 o/o d'étain; que, d'autre part, on ne puisse l'accepter que s'il ne contient pas plus de 1,5 o/o de zinc; à moins de détériorer la pièce entière, il est impossible de prélever un échantillon en opérant comme nous avons indiqué ci-dessus. Dans ce cas, un échantillonnage conventionnel est nécessaire : on prélève échantillon sur une partie de la pièce que l'on peut séparer sans en détruire les parties essentielles, et l'on fixe une limite *maxima et minima*.

Dans l'exemple précité, on fixera par exemple un maximum de 1,75 o/o de zinc, et un minimum de 15 o/o d'étain : autrement dit, on conviendra d'une *tolérance* déterminée.

Si l'on échantillonne une plaque de maillechort laminée acceptable à 25 o/o de nickel et que l'on ne puisse (afin d'éviter le trop grand déchet) prendre comme échantillon que le bord de la plaque, on aura, à cause de l'action du laminage, un échantillon qui contiendra probablement moins de nickel sur

les bords que dans le reste de la fourniture; la différence de malléabilité qui existe entre les divers métaux composant l'alliage permet de le prévoir. On doit donc, dans ce cas encore, prélever un échantillon conventionnel et fixer une *tolérance;* sans quoi le fournisseur court grand risque de se trouver lésé.

Ces quelques explications sont suffisantes pour indiquer les cas spéciaux dans lesquels on doit en user ainsi.

VI. Nous terminerons par deux observations qui ont, croyons-nous, leur utilité. La première observation a trait à la nature des récipients à employer pour enfermer les échantillons.

Il est évident qu'une matière renfermant des substances volatiles doit être contenue dans des flacons fermés hermétiquement; qu'au contraire, une substance sujette à se détériorer, ou à moisir par suite du manque d'air, doit être contenue dans une caisse susceptible d'être aérée.

On trouve dans le commerce de petits sacs en toile gommée dits sacs à échantillons. Ces sacs ne doivent pas être employés sans discernement. Les substances hygroscopiques (nous avons eu maintes fois déjà l'occasion de le constater) ou encore celles qui sont sujettes à la dessication, perdent ou absorbent de l'humidité en séjournant plus ou moins longtemps dans ces sacs, et suivant les endroits où ceux-ci se trouvent déposés.

La deuxième et dernière observation est relative à une précaution très recommandable et qui garantit contre les ennuis pouvant survenir par suite de la dessication ou de l'hydratation des produits échantillonnés.

Elle consiste à déterminer aussi exactement que possible le poids brut de chacun des trois échantillons avant la fermeture des récipients.

On note ce poids et la date du jour du prélèvement, ce qui permet de constater, lors de l'ouverture, la quantité d'humidité absorbée ou perdue et de faire concorder les résultats qui présenteraient des différences dues aux changements hygroscopiques.

On n'omet jamais cette précaution lorsque l'on procède, par exemple, à l'échantillonnage de plantes recueillies dans un champ d'expérience et destinées à des essais scientifiques, surtout si, pour un motif quelconque, l'analyse doit être différée.

Nous avons parlé d'un prélèvement de trois échantillons. Il est clair que l'on doit en prélever autant qu'il y a de parties intéressées *plus un* à titre de réserve, et que l'on place dans un endroit déterminé.

Sans prétendre trancher nettement une question si complexe, nous espérons, au moins, que ces lignes pourront rendre service et permettront à quelques personnes de se convaincre de l'importance d'une opération que tout industriel est fréquemment appelé à faire exécuter ou à surveiller.

FIN.

suré sous l'eau

PRESSI	22	23	24
745	0,882	0,877	0,873
746	3	8	4
747	4	9	5
748	5	0,880	6
749	6	1	7
750	7	2	8
751	8	3	9
752	9	5	0,880
753	0,890	6	1
754	1	7	2
755	2	8	3
756	3	9	5
757	5	0,890	6
758	6	2	8
759	7	3	0,890
760	9	5	2
761	0,900	6	3
762	1	7	4
763	2	8	5
764	3	9	6
765	5	0,900	7
766	7	1	8

TABLEAU

Permettant de ramener à 0° et à 760° un volume de gaz mesuré sous l'eau (1).

PRESSION.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
745	0,970	0,966	0,962	0,958	0,954	0,950	0,946	0,942	0,939	0,935	0,930	0,926	0,922	0,918	0,913	0,908	0,904	0,900	0,895	0,891	0,886	0,882	0,877	0,873	0,869	0,864	0,860	0,855	0,850	0,845	0,840	0,836	0,832	0,828
746	0,971	7	3	9	5	1	7	3	0,940	6	1	7	3	9	4	9	5	1	6	0,892	7	3	8	4	0,870	5	0,861	6	1	6	1	7	3	9
747	0,973	8	4	0,960	6	2	8	4	1	7	2	8	4	0,920	5	0,910	6	2	7	3	8	4	9	5	1	6	2	7	2	7	2	8	4	0,830
748	0,974	9	5	1	7	3	9	5	2	8	3	9	5	1	6	1	7	3	8	4	9	5	0,880	6	2	7	3	8	3	8	3	9	5	1
749	0,976	0,971	6	2	8	4	0,950	6	3	9	4	0,930	6	2	7	2	8	4	9	5	0,890	6	1	7	3	8	4	9	4	9	4	0,840	6	2
750	0,977	2	7	3	9	5	1	7	4	0,940	5	1	7	3	8	3	9	5	0,900	6	2	7	2	8	4	9	5	0,860	5	0,851	5	1	7	3
751	0,978	3	8	4	0,960	6	2	8	5	1	6	2	9	4	9	4	0,910	6	1	7	3	8	3	9	5	0,870	6	1	6	2	6	3	8	4
752	0,979	4	9	5	1	7	3	0	6	2	7	3	0,930	5	0,920	5	1	7	2	8	4	9	5	0,880	7	2	8	3	8	3	8	4	0,840	6
753	0,980	5	0,971	7	3	8	4	0,950	7	3	8	4	1	6	1	7	3	9	3	9	5	0,890	6	1	9	4	0,870	5	9	4	0,850	5	1	7
754	0,981	7	2	8	4	9	5	2	9	4	0,940	5	2	7	3	8	5	0,910	4	0,900	6	1	7	2	0,880	5	1	6	0,860	6	1	6	2	8
755	0,982	8	3	9	5	0,960	7	3	0,950	5	1	6	3	8	5	0,920	6	1	5	1	7	2	8	3	1	7	3	7	2	8	3	8	3	9
756	0,983	9	5	0,970	6	2	8	4	1	6	3	7	4	9	6	2	7	3	7	2	8	3	9	5	3	8	4	8	3	9	4	0,850	5	0,840
757	0,985	0,981	6	1	7	3	9	5	3	7	4	8	5	0,930	7	3	9	5	8	3	9	5	0,890	6	4	9	5	0,870	4	0,860	5	1	6	2
758	0,986	2	7	2	8	4	0,960	6	4	9	5	0,940	6	2	8	4	0,920	6	0,910	4	0,900	6	2	8	5	0,881	6	1	5	1	6	2	7	3
759	0,987	3	8	3	9	5	1	7	5	0,951	6	2	8	4	0,930	6	2	8	2	6	1	7	3	0,890	6	3	7	2	6	2	7	3	8	4
760	0,988	4	9	4	0,970	6	2	9	6	2	8	4	0,940	6	2	8	4	0,920	4	8	2	9	5	2	8	4	8	3	8	3	9	4	0,850	5
761	0,990	5	0,980	6	2	7	3	0,961	7	3	0,950	5	1	7	4	9	5	1	5	0,910	4	0,900	6	3	9	6	9	4	0,870	4	0,860	6	2	6
762	0,991	6	2	7	4	8	5	3	8	5	1	6	2	8	5	0,930	6	2	7	2	5	1	7	4	0,890	7	0,880	5	1	5	1	7	3	7
763	0,992	8	4	8	6	0,970	6	5	0,960	7	2	8	3	9	6	1	7	3	9	4	8	2	8	5	2	8	1	7	2	6	2	8	4	8
764	0,993	9	5	0,980	8	2	8	6	2	8	3	9	4	0,940	7	2	8	4	0,920	5	0,910	3	9	6	3	9	3	8	3	8	3	9	5	9
765	0,995	0,990	6	2	0,980	4	0,970	8	4	9	4	0,950	5	1	8	3	9	5	1	6	2	5	0,900	7	4	0,890	4	9	5	0,870	5	0,861	6	0,850
766	0,996	2	8	4	1	6	2	0,970	6	0,960	5	1	6	2	9	4	0,930	6	2	7	3	7	1	8	5	1	5	0,880	6	1	6	2	8	1
767	0,997	4	0,990	6	3	8	3	1	7	1	6	2	7	3	0,940	5	1	7	3	8	4	8	2	9	6	2	6	1	8	2	7	3	9	3
768	0,999	6	2	8	4	0,980	5	2	8	2	7	3	8	4	1	6	2	8	4	9	5	9	3	0,901	7	3	7	2	9	3	8	4	0,860	5
769	1,001	8	3	0,990	5	1	7	3	9	3	8	4	0,950	6	2	8	3	9	5	0,920	6	0,910	4	2	8	5	8	4	0,880	4	9	5	1	7
770	1,003	9	5	1	6	3	9	5	0,970	5	0,960	6	2	8	4	9	4	0,930	6	1	7	2	6	4	0,900	6	0,890	6	1	5	0,871	7	2	8
771	1,004	1,000	6	2	7	4	0,980	6	1	6	2	8	4	0,950	5	0,941	5	1	7	2	8	4	8	5	1	7	1	7	2	6	2	8	3	9
772	1,005	1	7	3	8	5	1	7	2	7	3	0,960	5	1	6	2	6	2	8	3	9	5	0,910	6	2	8	2	8	3	7	3	9	4	0,860
773	1,006	2	8	4	9	6	2	8	3	8	4	1	6	2	7	3	8	3	9	4	0,920	6	2	7	3	9	3	9	4	8	4	0,870	5	1
774	1,008	3	9	5	0,990	7	3	9	4	0,970	6	2	8	3	8	4	0,940	4	0,930	5	1	7	3	8	4	0,900	4	0,890	5	9	5	1	6	2
	1,009	5	1,000	6	2	8	4	0,980	6	2	8	3	9	4	0,950	5	1	5	1	6	2	8	4	0,910	5	1	5	1	6	0,881	6	2	7	3

(1) Supposons qu'on ait trouvé 27cc3 de gaz azote à 17° et à 750 de pression, on a, dans la colonne 17, en face la ligne correspondant à 750, le chiffre 0,909.
En multipliant 27cc3 par 0,909, on a 24cc81, volume ramené à 0 et à 760.

TABLE DES MATIÈRES.

PAGES.

Préface 7
Division 9
Observations préliminaires 11

PREMIÈRE PARTIE.

Matières Minérales.

LIVRE PREMIER.

MÉTALLOIDES ET LEURS DÉRIVÉS.

CHAPITRE PREMIER. — *Oxygène.*
§ I. Titrage de l'eau oxygénée . . . 19
II. Analyse des eaux 21
CHAPITRE DEUXIÈME. — *Soufre.*
§ I. Essai du soufre brut. . . . 36
II. Titrage de l'acide sulfurique libre. — Acidimétrie 37
III. Analyse des pyrites 42
IV. Essai des sulfo-carbonates . . . 49
CHAPITRE TROISIÈME. — *Chlore.*
§ I. Essai de l'acide chlorhydrique . . 52
II. Essai des chlorures décolorants . . 53
CHAPITRE QUATRIÈME. — *Carbone.*
§ I. Essai du noir de fumée . . . 55
II. Analyse du coke 56
III. Analyse du charbon de terre . . 60

LIVRE SECOND.

MÉTAUX ET LEURS DÉRIVÉS. — ALLIAGES.

PAGES.

CHAPITRE PREMIER. — *Ammoniaque.*

§ I. Titrage des sels ammoniacaux . . 63
II. Alcalimétrie 65

CHAPITRE DEUXIÈME. — *Potassium et sodium.*

§ I. Analyse du nitrate de soude brut . . 67
II. Essai du chlorure de potassium brut . 71
III. Titrage de la potasse brute. . . 72
IV. Analyse du sulfate de soude brut . . 73
V. Analyse de la soude brute . . . 76
VI. Analyse des poudres. 80
VII. Analyse des cendres. 83
VIII. Analyse des mélanges pour verreries . 94

CHAPITRE TROISIÈME. — *Strontium.*

§ I. Analyse de la célestine . . . 96

CHAPITRE QUATRIÈME. — *Calcium.*

§ I. Analyse du plâtre 100
II. Analyse des ciments crus et cuits : calcaires, mortiers, sables, argiles . . . 101
III. Analyse des verres. — Kaolins et Feldspaths. 110

CHAPITRE CINQUIÈME. — *Fer.*

§ I. Analyse de la fonte, du fer et de l'acier. 119
II. Analyse des minerais de fer . . 126

CHAPITRE SIXIÈME. — *Manganèse.*

§ I. Essai du bioxyde de manganèse . . 132
II. Analyse des minerais de manganèse . 134

CHAPITRE SEPTIÈME. — *Chrome.*

§ I. Analyse du fer chromé . . . 139

CHAPITRE HUITIÈME. — *Nickel et Cobalt.*

§ I. Analyse des minerais de nickel . . 143
II. Analyse des minerais de cobalt . . 148
Séparation du nickel et du cobalt . . 153

CHAPITRE NEUVIÈME. — *Zinc.*

§ I. Analyse des minerais de zinc . . 154

CHAPITRE DIXIÈME. — *Étain.*

§ I. Essai de l'étain métallique . . . 161
II. Analyse des minerais d'étain . . 163

PAGES.

CHAPITRE ONZIÈME. — *Antimoine.*

§ I. Essai du régule d'antimoine . . . 167
II. Analyse des minerais d'antimoine . . 168

CHAPITRE DOUZIÈME. — *Cuivre.*

§ I. Essai du sulfate de cuivre . . . 170
II. Analyse des minerais de cuivre . . 172

CHAPITRE TREIZIÈME. — *Plomb.*

§ I. Essai de la céruse 179
II. Analyse des peintures grises . . 181
III. Essai du minium pour la verrerie. . 185
IV. Essai des minerais de plomb . . 187

CHAPITRE QUATORZIÈME. — *Mercure.*

§ I. Essai du vermillon 189
II. Essai des minerais de mercure . . 190

CHAPITRE QUINZIÈME. — *Argent.*

§ I. Analyse des minerais d'argent . . 191

CHAPITRE SEIZIÈME. — *Or.*

§ I. Essai des matières d'or au touchau . 194

CHAPITRE DIX-SEPTIÈME. — *Alliages.*

§ I. Soudure des plombiers et ferblantiers . Plomb, étain. . . 195
II. Pièces de frottement . . . . Plomb, étain, antimoine . 197
III. Antifriction . . . . . Cuivre, étain, antimoine . 199
IV. Bronze . . . . . Cuivre, étain, zinc, plomb. 202
V. Bronze d'aluminium . . . . Cuivre, aluminium . . 205
VI. Maillechort . . . . . Cuivre, zinc, nickel. . 206
VII. Laiton . . . . . Cuivre, zinc . . . 209
VIII. Plaqués d'argent . . . . Argent, cuivre . . 210
IX. Alliage de d'Arcet . . . . Bismuth, étain, plomb. . 211
X. Divers 213

CHAPITRE DIX-HUITIÈME. — *Analyse qualitative.*

§ I. Détermination des bases métalliques . 215
II. Détermination des acides minéraux. . 223

SECONDE PARTIE.

Matières organiques.

PAGES.

CHAPITRE PREMIER. — *Matières agricoles.*

§ I. Essai des graines 229
II. Analyse des engrais 235
III. Analyse des terres arables . . . 251
IV. Analyse des végétaux. . . . 260

CHAPITRE DEUXIÈME. — *Matières amylacées.*

§ I. Analyse de l'amidon et de la fécule . 284
II. Analyse des farines 287

CHAPITRE TROISIÈME — *Sucres.*

§ I. Analyse de la betterave à sucre . . 296
II. Analyse des pulpes de sucrerie . . 309
III. Analyse des écumes 312
IV. Analyse des jus 316
V. Analyse du noir animal . . . 318
VI. Analyse des masses cuites et des mélasses. 324
VII. Analyse des sucres bruts . . . 329

CHAPITRE QUATRIÈME. — *Matières sucrées.*

§ I. Analyse des confitures . . . 333
II. Analyse du chocolat 344
III. Analyse des miels 351
IV. Analyse des glycérines . . . 353

CHAPITRE CINQUIÈME. — *Dérivés alcooliques.*

§ I. Analyse des vins 357
II. Analyse des bières 373
III. Analyse des liqueurs 383

CHAPITRE SIXIÈME. — *Dérivés acides.*

§ I. Titrage des phénols 388
II. Essai des vinaigres 390
III. Essai des produits tannants. . . 392

CHAPITRE SEPTIÈME. — *Produits alcaloïdaux.*

§ I. Essai des quinquinas . . . 394
II. Essai de l'opium 396
III. Analyse de la chicorée . . . 397
IV. Essai du poivre 401
V. Analyse de la moutarde . . . 403
VI. Essai du thé 407

PAGES.

CHAPITRE HUITIÈME. — *Matières grasses.*

§ I. Titrage des graisses et suifs. . . 410
II. Analyse des huiles 413
III. Analyse du lait 417
IV. Essai des cires 422
V. Analyse des savons 426

CHAPITRE NEUVIÈME. — *Textiles, caoutchouc, cuirs.*

§ I. Essai chimique des tissus . . . 432
II. Analyse du caoutchouc . . . 434
III. Analyse des cuirs 436

CHAPITRE DIXIÈME. — *Matières colorantes.*

§ I. Essai des anthracènes . . . 438
II. Titrage de l'indigo 441
III. Titrage de l'outremer . . . 442
IV. Marche méthodique pour la caractérisation des cinq couleurs fondamentales . . 443
Analyse qualitative des matières colorantes tirées du goudron 448

CHPITRE ONZIÈME. — *Dérivés du pétrole.*

§ I. Essai des huiles minérales . . . 462
II. Essai des oléonaphtes . . . 464
III Essai des bitumes 465
IV. Essai des brais 467

APPENDICE I. Nouvel appareil pour l'attaque des silicates de MM. Georges Krechel et Adnet. . 469
» II. De l'échantillonnage industriel. . . 471

Typ. de JOSEPH VAN IN & Cie, rue Droite, 48, Lierre.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072838292